

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

LOUIS ROUGEOT

Agrégé des Sciences physiques
Professeur au Lycée Condorcet

1^{re} THÈSE. — RELATIONS ENTRE LE NOMBRE ATOMIQUE ET DES PROPRIÉTÉS DE CORPS SIMPLES OU DE COMPOSÉS BINAIRES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 Avril 1943 devant la Commission d'Examen

MM. P. PASCAL, *Président*

E. DARMOIS, *Examineurs*

LAFFITTE



FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyens honoraires M. MOLLIARD
M. Ch. MAURAIN
Doyen M. P. MONTEL, Professeur, Théorie des Fonctions

Professeurs honoraires	(	Léon BRILLOUIN	G. BERTRAND	CAULLERY
	)	AUGER	Ch. FABRY	CARTAN
	(	DANGEARD	Léon BERTRAND	E. BOREL
	)	LESPIEAU	WINTREBERT	A. COTTON
	(	VESSIOT	DUBOSCQ	J. DRACQ
	)	FORTIER	BOHN	M. GUICHARD
	(	LAPICQUE	RABAUD	LABROUSTE

PROFESSEURS

Charles PEREZ	T Zoologie
L. BLARINGHEM	T Botanique
G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure
C. MAUGUIN	T Minéralogie
A. DENJOY	T Géométrie supérieure
L. LUTAUD	T. Géographie physique et Géologie dynamique
G. BRUNAT	T Physique
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique
A. DEBIERNE	T Physique générale et Radioactivité
L. DUNOYER	T Chimie physique
M. JAVILLIER	T Chimie biologique
Henri VILLAT	T Mécanique des fluides et applications
Ch. JACOB	T Géologie
P. PASCAL	T Chimie générale
M. FRECHET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique
E. ESCLANGON	T Astronomie
H. BEGHIN	T Mécanique physique et expérimentale
FOCH	T Mécanique expérimentale des fluides
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale
De BROGLIE	T Théories physiques
CHRETIEN	Optique appliquée
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale
COMBES	T Physiologie végétale
GARNIER	T Application de l'analyse à la géométrie
PERES	T Mécanique rationnelle
M. CURIE	Physique (P.C.B.)
G. RIBAUD	T Hautes températures
CHAZY	T Mécanique analytique
GAULT	Chimie (P.C.B.)
CROZE	T Physique théorique et Physique céleste
DUPONT	T Théories chimiques
VALIRON	T Calcul différentiel et intégral
BARRABE	Géologie structurale et Géologie appliquée

PROFESSEURS (suite)

MILLOT	Biologie animale (P.C.B.)
F. FERRIN	Théories physiques
VAVON	T Analyse et mesures chimiques
G. DARMOIS	T Mathématiques générales
CHATTON	T Biologie maritime
AUBEL	Chimie biologique
J. BOURCART	Géographie physique et Géologie dynamique
Mme JOLIOU-CURIE	Physique générale et Radioactivité
PLANTEFOL	Biologie végétale (P.C.B.)
CABANNES	T Recherches physiques
GRASSE	T Zoologie (Evolution des êtres organisés)
PREVOST	Chimie organique
BOULIGAND	Mathématiques
CHAUDRON	Chimie (P.C.B.)
WYART	Minéralogie
TEISSIER	Zoologie
MANGENOT	Biologie végétale (P.C.B.)
P. AUGER	Physique
MONNIER	Physiologie générale
PIVETEAU	Géologie
ROCARD	Physique
H? CARTAN	Calcul différentiel
HACKSPILL	T Chimie minérale
TOUSSAINT	Technique aéronautique
SCHAEFFER	T Physiologie générale
LAFFITTE	Chimie (P.C.B.)

Secrétaire..... A. PACAUD

Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK



A la MEMOIRE DE MON FRERE

A tous les MIENS

A la mémoire de mon Maître
le Professeur Marcel LEMARCHANDS
qui me prête le bienveillant appui
de sa haute expérience

A Monsieur le Professeur Paul PASCAL

Professeur à la Sorbonne

Correspondant de l'Institut

En témoignage de mes sentiments

respectueux et reconnaissants



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547113_0023

AVANT - PROPOS

Cette étude est un complexe de chimie, de physique et de physicochimie. Elle trouve sa place dans la chimie comparée des corps simples.

Dans le domaine de la chimie minérale, la classification de Mendeleef est l'édifice le plus imposant et la base de la chimie moderne. Nous l'avons choisie comme point de départ et comme fil conducteur. Les nombreux travaux faits autour de cette classification lui ont tous apporté une confirmation et un appui plus ou moins brillants.

Au cours du dernier quart de siècle, les travaux des physiciens ont permis d'aborder les problèmes relatifs aux structures des atomes et molécules et à leur liaison avec une certitude et une précision accrues. La chimie devait largement bénéficier de cet apport expérimental et théorique.

Les mêmes importants problèmes d'atomistique ont vivement préoccupé physiciens et chimistes et suscité des uns et des autres de nombreuses et brillantes expériences. Aujourd'hui, les chimistes s'intéressent et l'on peut légitimement penser qu'ils s'intéresseront de plus en plus aux recherches et aux résultats acquis par les physiciens. Les physiciens, à leur tour, ont besoin de l'aide des chimistes, des résultats expérimentaux et théoriques qu'ils ont acquis et acquièrent sans cesse. La distinction entre les phénomènes chimiques et les phénomènes physiques devient de plus en plus fine. Les facteurs physiques comme la température et la pression, les radiations influent sur la formation des corps définis. Ils déterminent les proportions des corps formés au cours des réactions; suivant qu'elle fait appel à tel ou tel facteur d'action, la chimie physique prend les noms de Thermochimie, Electrochimie, Photochimie, Spectrochimie, etc... Elle pousse des rameaux vigoureux dans de multiples directions. Dans notre présente étude, nous avons été conduits à rapprocher des résultats expérimentaux acquis dans ces divers domaines. Dans une étude comparative des éléments, nous avons montré, une fois de plus, combien se trouve justifié le point de vue des chimistes qui les classe en groupes et sous-groupes et la confirmation qu'il reçoit des résultats acquis par la Physique moderne. Nous avons réussi à relier des constantes physiques ou des grandeurs physicochimiques en utilisant comme variable le nombre atomique et son logarithme. M. le Professeur LEMARCHANDS, dont je tiens à saluer ici la mémoire, a orienté mes recherches dans cette voie. L'étude de relations entre les constantes physiques et le nombre atomique devait servir de préliminaire à des recherches expérimentales relatives à l'action des anhydrides sur les métaux. Cette partie du sujet a pris, en raison des circonstances, une extension que nous n'avions pas prévue.

Je tiens à apporter ici le témoignage de ma vive gratitude aux Maîtres dont la haute compétence et le dévouement m'ont permis de mener à bien ce travail.

M. le Professeur P. PASCAL, qui a bien voulu s'intéresser à ma tâche et accepter la présidence du Jury de thèse.

M. le Professeur E. DARMOIS, dont les conseils éclairés m'ont servi de guide dans l'extension des résultats.

M. le Professeur LAFFITTE, qui a consenti à s'intéresser à mon travail.

PREMIERE THESE

RELATIONS ENTRE LE NOMBRE ATOMIQUE
ET DES PROPRIETES DE CORPS SIMPLES
OU DE COMPOSES BINAIRES

PLAN et DIVISION du TRAVAIL

Généralités.

- CHAPITRE I - Le nombre atomique et les rayons d'action des atomes des éléments.
- CHAPITRE II - Le volume atomique et la compressibilité des corps simples.
- CHAPITRE III - Relations entre les densités, points de fusion et d'ébullition, coefficients de dilatation parachores des corps simples et le nombre atomique.
- CHAPITRE IV - Le nombre atomique et la résistance électrique des métaux alcalins.
- CHAPITRE V - Etude comparée des énergies d'activation et d'ionisation et des énergies métallique et métalloïdique des éléments.
- CHAPITRE VI - Relations entre les chaleurs latentes des éléments alcalins et alcalinoterreux et d'autres propriétés physiques. Entropies des alcalins et des gaz rares et nombre atomique.
- CHAPITRE VII - Energies de formation et énergies réticulaires de quelques composés des alcalins et halogènes.
- CHAPITRE VIII - Application des considérations précédentes à un travail expérimental.

Conclusion.

GENERALITES

Les atomes des divers éléments sont les matériaux constitutifs des molécules de tous les corps. Ce fait justifie l'importance attachée en Chimie à l'étude des propriétés des éléments. La structure atomique se révèle très complexe en général, les spectres qui ont une origine atomique montrent l'existence de nombreuses raies. Cependant, les atomes, malgré cette complexité, se ramènent finalement à un nombre restreint de types caractérisés en particulier par la valence chimique. Dans les tentatives d'explication des propriétés chimiques des atomes ce sont les électrons extérieurs qui jouent le premier rôle. Malgré le bouleversement apporté par la mécanique ondulatoire la notion d'électron garde son intérêt. Dans les conceptions de MM. Born et Heisenberg les corpuscules existent et on admet toujours que cela a un sens de parler de leur nombre(1). Or, c'est précisément en utilisant ce nombre ou nombre atomique que nous avons, après d'autres auteurs, essayé de traduire en équations les analogies chimiques ou physico-chimiques. Nous allons envisager quelques étapes le long du chemin suivi dans l'étude de la constitution de la matière.

En 1870 Mendeleeff établit la classification périodique qui porte son nom; en 1913 Van der Brock suppose que le nombre des électrons planétaires est égal au numéro d'ordre de l'élément chimique correspondant dans la classification. L'analogie de constitution interne des atomes est révélée par les recherches de Moseley publiées en décembre 1913 et en avril 1914; il montre en effet que dans les spectres de rayons X, le déplacement d'une même raie, d'un élément au suivant, dans la classification périodique est une fonction sensiblement linéaire du rang occupé par l'élément dans la classification c'est-à-dire son nombre atomique Z. Ce nombre est dès maintenant appelé à jouer un rôle de premier plan dans les études relatives à la structure atomique. Le physicien Niels Bohr imagine alors une structure de l'atome qui lui permet, en reprenant la théorie des quanta introduite en 1901 par Planck, d'expliquer l'émission des raies spectrales. Les électrons sont répartis sur des couches successives, chacune d'elles pouvant être caractérisée par le travail qu'il faut dépenser pour en extraire un électron et l'expulser de l'atome $W = V_e = h\nu$. L'accroissement de l'atome quand on parcourt la série des éléments se fait par couches successives. C'est sur la base du modèle d'atome Rutherford Bohr que Kossel(2) a essayé d'édifier une théorie électronique de la valence et tenté l'explication de propriétés chimiques.

Les physiciens ont remarqué que les propriétés des spectres lumineux présentent la même périodicité que les propriétés chimiques ce qui traduit une liaison entre les deux ordres de faits. Il en est de même pour le volume atomique à l'état solide : courbe de Lothar Meyer. Le volume atomique

(1) Louis de Broglie - Matière et Lumière, Albin Michel éd. p. 208.

(2) W. Kossel - Ueber Molekularbildung als Frage des Atombaus
Annalen der Phys. (4) t. XLIX. 1916 p. 229

et la configuration externe de l'atome apparaissent comme devant déterminer le caractère chimique. Kossel admet que le nombre des électrons planétaires est égal au nombre atomique et que les couches superficielles des gaz rares sont complètes; il explique ainsi leur apathie chimique. Il s'attaque au problème de la répartition des électrons planétaires et essaie d'expliquer la formation des combinaisons moléculaires ou complexes. Il pense que les forces de valence sont de nature électrique et que le calcul des actions électriques intervenant dans la combinaison doit être celui du travail d'affinité. La théorie de Kossel reçoit de belles confirmations expérimentales. En particulier les analogies cristallographiques poussées de NO_3Na et CO_3Ca sont bien interprétées par des schémas moléculaires identiques. La théorie de Kossel rencontre cependant des difficultés, elle ne peut pas expliquer que l'eau puisse donner des hydrates avec des ions des deux signes, d'autre part si Kossel utilise le modèle d'atome Rutherford Bohr il n'utilise pas la théorie des quanta. La théorie de Lewis-Langmuir(1) précise mieux l'arrangement des électrons. Langmuir ramène la valence à deux types différents : l'électrovalence et la covalence. Le chimiste qui désire représenter les assemblages moléculaires essaie d'obtenir satisfaction avec un modèle statique. J.-J. Thomson(2) cède à cette nécessité en édifiant vers 1920 un modèle d'atome où les électrons occupent des positions déterminées et invariables. Il admet dans sa théorie que la répulsion des électrons varie en raison inverse du carré de la distance, comme dans les théories précédentes, mais il suppose que l'action du noyau positif sur l'électron extérieur est exprimée par :

$$F = \frac{Ee}{r^2} \left(1 - \frac{c}{r}\right)$$

E étant la charge du noyau, e celle de l'électron.

Pour les distances très faibles, l'attraction devient une répulsion. J.-J. Thomson démontre ainsi que 9 électrons ne peuvent être maintenus sur une couche polyédrique que si la charge du noyau est supérieure à la charge totale des électrons $E > 9e$. Comme les modèles atomiques doivent correspondre à la neutralité électrique constatée de l'atome il ne peut exister que 8 électrons sur la même couche. La théorie de J.-J. Thomson possède la base théorique qui manquait aux théories de Kossel et de Lewis Langmuir. Elle permet à son auteur de grouper un nombre important de faits chimiques et de plus s'étend à des propriétés physiques de l'atome

Cette doctrine éloigne du modèle des physiciens, mais l'atome nouveau modèle ne satisfait pas entièrement les chimistes, car ils constatent qu'un élément n'a pas une façon unique de se comporter et ce fait leur paraît difficilement conciliable avec la rigidité des atomes. Selon l'expression d'Urbain l'expérience montre que "l'atome est un peu en caoutchouc"

(1) G.N. Lewis "The atom and the molecule" Journal Amer. Chem. Soc. t. XXXVIII p. 762 (1916)

(2) J.J. Thomson - L'électron en chimie - traduction R. Fric. Paris 1926.

Les expériences des physiciens apportent aux chimistes des renseignements de plus en plus précieux sur la constitution des couches superficielles des atomes. La méthode d'excitation du rayonnement par choc électronique fondée en 1913 par Frank et Hertz et appliquée et perfectionnée par de nombreux savants apporte une contribution importante, ses résultats étant interprétés à la lumière des théories de Bohr Sommerfeld, Bohr, Stoner, Dauvillier, etc.. tentent l'interprétation des particularités ou anomalies de la classification: éléments monovalents non alcalins, pleiade des terres rares, métaux du groupe du fer, de la mine du platine. Parallèlement la constitution des solutions est de mieux en mieux connue en dépit des difficultés considérables(1). De tous côtés des détails sur la structure des corps sont acquis : spectroscopie des rayons X, spectre Raman, calculs de Born-Haber.

Avec la nouvelle mécanique ondulatoire qui a reçu un appui expérimental éclatant par la découverte de la diffraction des électrons dans les cristaux, on ne peut plus regarder les électrons comme des objets très petits ayant une position dans l'espace, une trajectoire, une vitesse mais il reste acquis que cela a un sens de parler de leur nombre ce qui est essentiel pour notre étude. Les progrès récents relatifs à la structure du noyau: neutrons, neutrinos de Pauli-Fermi n'apportent aucun changement du point de vue chimique dans les propriétés des atomes.

Dans les conceptions modernes les couches électroniques sont considérées comme des niveaux d'énergie et les lettres K, L, M, N, O correspondent aux différents niveaux(2). Chaque électron est défini par 4 nombres quantiques et dans un atome donné, deux électrons ne peuvent être caractérisés par les mêmes valeurs des nombres précédents (Règle d'exclusion de Pauli)(3).

Notre étude, de caractère comparatif, se base sur le fait que les matériaux constituants de l'atome sont identiques et que les nombres A et Z, masse atomique et nombre atomique fixent l'individualité de l'atome pour une configuration électronique donnée. Si un appui est parfois demandé aux théories modernes, celles-ci ne sont pas constamment prises pour base. Les relations obtenues sont en général des relations empiriques qui ont pour but de bien fixer le rapport des corps étudiés, ou le lien entre les propriétés physiques et physicochimiques d'un même corps.

(1) E. Darmois - Leçons sur la conductibilité des électrolytes
Ed. Vuibert - Paris 1929.

(2) Ces niveaux sont en quelque sorte matérialisés par les trajectoires électroniques qui apparaissent sur les clichés d'effet photoélectrique dans les gaz. Voir P. Auger : Effet photoélectrique des Rayons X dans les gaz. Act. Sc. Hermann 1931.

(3) Les divers modèles atomiques sont décrits dans de nombreux ouvrages.
G. Déjardin - Les Quanta Ed. Armand Colin, Paris 1930 p.113 et suivantes
J. Thibaud - Les Rayons X Ed. Armand Colin, Paris 1930 p.64
" Vie et transmutation des atomes. Ed. Albin Michel
Paris, 1942.

Les constantes physiques utilisées dans ce travail se rapportent en général au corps simple, qui peut être un mélange d'isotopes. Les isotopes ayant le même nombre d'électrons présentent des propriétés physiques et chimiques très voisines. Notre étude fournit des relations dont l'approximation est insuffisante pour faire jouer la distinction entre éléments caractérisés par le même nombre atomique.

Chapitre I

RAYONS ATOMIQUES ET IONIQUES

PRÉAMBULE -

Nous pouvons rechercher, à l'échelle atomique d'abord, les relations numériques simples qui établissent les analogies élémentaires. La non identité des propriétés chimiques des éléments d'un même groupe prouve que l'arrangement de la couche la plus externe n'est pas seul à déterminer le caractère chimique. Les couches profondes interviennent dans une certaine mesure et la stabilité de ces couches dépend de la charge du noyau et de leur distance réciproque. (1) Dans le cas des molécules métalliques, mono-atomiques en général, les propriétés physiques ou chimiques doivent être sous la dépendance directe du rayon atomique. Nous examinerons les divers moyens qui permettent d'atteindre cette grandeur.

Le rayon d'action de l'atome dépend de l'état physique. Si l'atome est engagé dans une combinaison c'est le rayon ionique qui est à considérer en général. Le rayon ionique r_0 , de l'ion en solution, diffère du rayon r_1 de l'ion cristallin. Dans un cristal le rayon r_1 varie avec l'indice de coordination; dans le cristal se produit une déformation; anions et cations se déformant mutuellement.

APERÇU DE METHODES DE CALCUL OU DE MESURES DES RAYONS ATOMIQUES.

Les méthodes sont diverses, elles s'adaptent à l'état physique de la substance. Dans un corps pur, à l'état gazeux, l'expression du libre parcours moyen calculable à partir des valeurs expérimentales du coefficient de viscosité est

$$l = \frac{l}{\pi \sqrt{2} d^2 n}$$

d est le diamètre de la molécule assimilée à une sphère, n est le nombre de molécules par cm^3 . Cette expression jointe à l'équation d'état sous la forme que lui a donné Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) \left(v - \frac{2}{3} \pi d^3 N\right) = RT$$

permet la détermination du diamètre des molécules et du nombre N d'Avogadro.

(1) L'absorption des rayons Röntgen, paraît être un phénomène atomique l'eau agit comme un mélange: Oxygène-hydrogène-ce qui prouverait que les électrons des couches internes ne sont pas touchés par les liaisons entre atomes.

Le calcul fait pour l'Argon dont la molécule monoatomique est probablement sphérique a fourni

$$d = 2,85 \cdot 10^{-8} \text{ cm.} \quad N = 6,2 \times 10^{23}$$

Avec l'azote, on calcule

$$d = 3,8 \times 10^{-8} \text{ cm.} \quad N = 4,5 \times 10^{23}$$

Lorsque la pression dans un gaz devient infinie, il faut admettre que les molécules sont serrées comme dans la structure en pile de boulets, on obtient un volume b' . Ce volume b' figure dans l'équation d'état, prise par exemple sous la forme proposée par Y. ROCARD (1)

$$P = RT\rho : (1-b'\rho)^3 - a\rho^2$$

Nous indiquerons le calcul de d , ce volume connu. La théorie de BOHR permet le calcul des rayons atomiques par l'application des conditions de quanta.

L'énergie totale de l'atome de BOHR est définie par

$$W = W_E + W_P = - \frac{1}{n^2} \cdot \frac{2 \pi^2 m E^2 e^2}{h^2}$$

E est la charge du noyau, n le nombre quantique, e la charge de l'électron, m la masse, h la constante des quanta.

Pour $n = 1$, nous obtenons l'énergie minimum relative à l'état le plus stable de l'atome qui doit correspondre à l'état normal. L'électron gravite alors sur une circonférence de rayon a_1

$$a_1 = \frac{h^2}{4 \pi^2 Z e^2 m}$$

Le calcul de BOHR s'applique au cas de l'hydrogène et de l'hélium ignisé. Pour l'hydrogène, dans l'état normal, d'après BOHR, $a_1 = 0,58 \times 10^{-8} \text{ cm.}$; $d = 1,16 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$; à partir du libre parcours et de l'équation d'état on calcule $2,75 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$

Sommerfeld généralise les principes posés par Bohr et complète sa théorie en tenant compte des variations de masse avec la vitesse. Il permet de traiter le cas des orbites elliptiques. Avec la mécanique ondulatoire, ces orbites trop précises disparaissent.

Actuellement l'étude des spectres moléculaires permet la détermination de d à l'état gazeux. On peut partir du spectre de rotation pure, du spectre de vibration-rotation ou du spectre Raman de rotation. La gran-

(1) Y. ROCARD An. de Physique, Juillet-Août 1927.

leur atteinte est la distance entre les noyaux des atomes constituant des molécules. Soit une molécule diatomique formée de deux atomes identiques, de masse m , symbolisés par leurs noyaux ponctuels, situés à d l'un de l'autre, I le moment d'inertie

$$d^2 = \frac{2 I}{m}$$

Les seules valeurs possibles de l'énergie de rotation sont données par

$$(1) \quad E = \frac{h^2}{8 \pi^2 I} J (J+1) \quad J = \text{nombre quantique}$$

Le rayonnement se produit pour les variations de J d'une unité en plus ou en moins, les fréquences des photons du spectre de rotation pure sont définies par la relation

$$\nu = \frac{h}{4 \pi^2 I} \cdot (J + 1)$$

La différence de fréquence qui sépare deux raies consécutives est

$$\Delta \nu = \frac{h}{4 \pi^2 I} \quad I = 4 \pi^2 \cdot \frac{\Delta \nu}{h}$$

$$d^2 = \frac{8 \pi^2 \Delta \nu}{h m}$$

L'étude du spectre de vibration-rotation permet aussi le calcul de I . Il en est de même du spectre Raman de rotation mais les seules raies qui apparaissent sont dues à la variation du nombre quantique J de 2 unités.

$$\Delta \nu = \frac{h}{2 \pi^2 I}$$

Les halogènes ont fourni

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Distance des noyaux	1.28	1.96	2.28	2.66

Pour deux noyaux et un type de liaison donnés, les distances entre atomes varient peu d'un composé à l'autre.

Examinons le cas des états condensés :

Si on considère un liquide comme un amas de granules analogues à des billes de roulement, un calcul dû à BOLTZMANN(1) permet d'arriver à R dans le liquide. Il a résolu le problème suivant :

Combien peut-on disposer de granules moléculaires sphériques de rayon R de la manière la plus serrée possible dans une sphère de rayon fini R₁ qui contient la molécule gramme. Si V est le volume total (pleins + vides), v le colume total des pleins

$$\frac{V}{v} = \frac{3 \sqrt{2}}{\pi} \quad v = \frac{4}{3} \pi R^3$$

$$d = 2 R = \left(\frac{\sqrt{2}}{N} \right)^{1/3} v^{1/3} \quad \text{ou en tenant compte de}$$

$$v = \frac{M}{d} = \frac{\text{masse moléculaire}}{\text{densité}}$$

$$2 R = \left(\frac{2}{N} \right)^{1/3} \left(\frac{M}{d} \right)^{1/3}$$

Keesom et de Smedt reprenant le point de vue de Boltzmann calculent ainsi à priori la distance, qui sépare les centres des molécules dans le liquide où il n'y a pas de polymérisation(2).

Jean PERRIN(3) par l'observation de gomme gutte dans la glycérine et l'étude de ladistribution en hauteur des granules, à des températures diverses, a calculé N par l'application de la formule

$$\frac{n'}{n} = 1 - \frac{N}{RT} m \left(1 - \frac{d}{D} \right) g h$$

N est trouvé compris entre $6,0 \times 10^{23}$ et $7,0 \times 10^{23}$. N connu, l'on calcul. d par la formule

$$\frac{\text{Volume molaire}}{N \sqrt{2}} = \pi d^2 l$$

associée à l'équation de Maxwell sur la viscosité

$$\eta = \frac{1}{3} \rho v l$$

Le diamètre de la sphère de choc ou diamètre moléculaire est atteint.

(1) BOLTZMANN, Leçons sur la théorie des gaz. Traduction Galotti p.II - 1905 Gauthier-Villars.

(2) J.J. TRILLAT, L'état liquide et les états mésomorphes. Act.sct.1931, Hermann.

(3) J. PERRIN - Les atomes - Félix Alcan 1920 p. N°75 p.173.

DUMMER (1) a appliqué la formule de Stokes : $D\eta = \frac{RT}{N} \cdot \frac{I}{6\pi r\eta}$
au calcul de rayon R de la molécule d'un liquide diffusant dans divers solvants, D est le coefficient de diffusion du solvant.

Les Rayons ioniques. - La discussion critique des méthodes et des résultats a été faite par M. E. DARMOIS(2). La détermination de l'ion R_0 en solution se fait en considérant l'énergie libre, le volume partiel en solution, le volume réel et le volume d'électro-striction. Les calculs permettent d'atteindre par exemple les r_0 de Na et K. Les rayons des halogènes sont alors calculés à partir des densités des solutions d'halogénures.

Un autre procédé réside dans l'application aux ions de la formule de Stokes

$$R = 81.6.10^{-10}/l\eta$$

l est la contribution de l'ion à la conductibilité équivalente,

η le coefficient de viscosité de l'eau,

R_0 dans la solution est plus grand que dans le cristal. Les ions se seraient annexés des molécules d'eau(3).

Les résultats prouvent que si l'accord n'est pas fait entre les nombres expérimentaux, cela provient de ce que les mesures ne portent pas sur des particules identiques.

PAULING(4) établit pour exprimer le rayon ionique univalent d'un élément la formule

$$r_u = r_z \frac{Z^2}{v} - I = \frac{C}{Z - S}$$

r_u est le rayon ionique univalent, z la valence de l'ion, Z le nombre atomique, S la constante d'écran. C'est une constante pour chaque configuration de gaz noble et v l'exposant de répulsion de Born.

Les Rayons atomiques dans les cristaux.

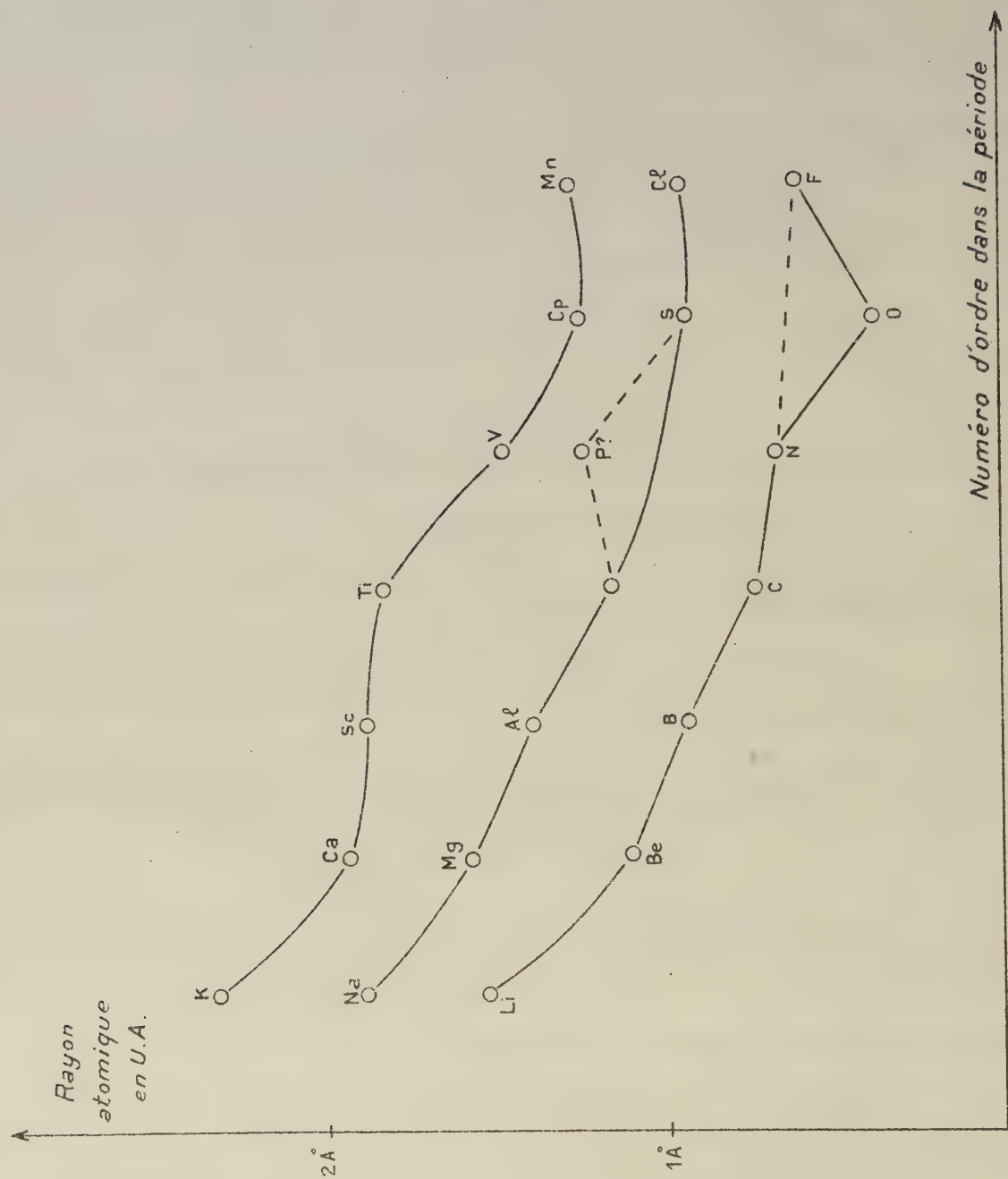
Depuis les travaux de W.L. Bragg et de son fils, l'étude de la structure des cristaux a sollicité un très grand nombre de chercheurs. On connaît les coordonnées exactes des atomes constituant de l'édifice cristallin et leur diamètre. Bragg découvre que dans les cristaux, les atomes sont assimilables à des sphères en contact. Le fait essentiel est que pour un élément chimique déterminé toutes les sphères ont même diamètre; celui-ci

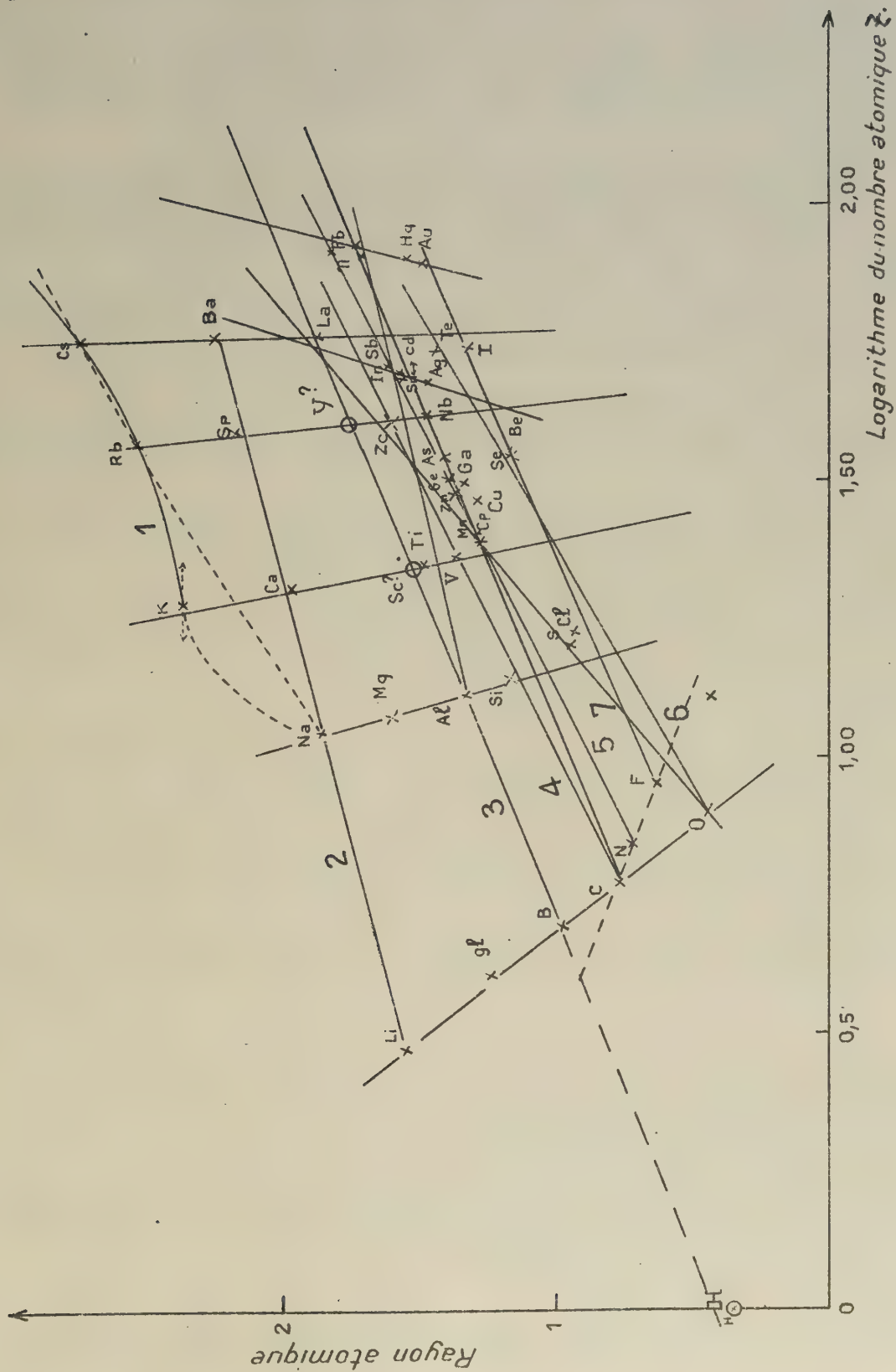
(1) DUMMER (Zeit f. anorg Chem, 109 - 1920, 31)

(2) E. DARMOIS - Conf. sur la solvation des ions (en impression)

(3) E. DARMOIS - Progrès récents dans la structure des électrolytes.
Hermann. Paris 1939, p.32.

(4) PAULING - Journ. Améric. Chim. Soc. Bd 49 S 765 - 1927.





est constant ou sensiblement tel⁽¹⁾ dans tous les cristaux ou entre l'élément en question.

Des physiciens très nombreux et de tous les pays ont déterminé en utilisant la méthode de Bragg ou de Debye et Scherrer les structures de centaines de types cristallins. Nous citerons parmi les précurseurs M. Ch. MAUGUIN(2).

R. LORENTZ a pu calculer le diamètre des métaux alcalins en se servant de la vitesse de diffusion des métaux dans le mercure. Il obtient des valeurs voisines de celles déduites des roentgenogrammes. De toutes les méthodes, la plus directe est celle découverte par Bragg.

M. GOLDSCHMIDT a établi une table du diamètre des atomes normaux des éléments après discussion critique des données expérimentales.

Il apparut à la suite du classement de Goldschmidt que le rayon atomique normal(3) était une fonction périodique du nombre atomique Z. La courbe faite dans un graphique (R.Z) est à l'allure de la figure (1).

En portant en ordonnées le rayon atomique et en abscisses le numéro de l'élément dans la période, nous avons obtenu pour les éléments des 2ème et 3ème périodes et les éléments de début de 4ème période des courbes de la figure (2). Ces courbes ont sensiblement même allure. On y distingue deux anomalies : l'une correspond au rayon du phosphore qui est plus grand que celui de Si, l'autre au rayon de l'oxygène qui est plus petit que celui de F. La valeur fixée pour R_p n'est pas certaine. L'allure chimique si spéciale de O₂ se trouve justifiée.

HUME-ROTHERY formule une loi empirique qui relie le diamètre de l'atome à son nombre atomique. On aurait $\frac{d}{n} = \left(\frac{1}{a \cdot z}\right)^x$. d est le diamètre dans le cristal, n le nombre quantique principal, a et x des constantes; on réunit ainsi des éléments appartenant à la même ligne de la classification. Cette loi empirique ne s'applique pas au-delà de la 4ème période.

WIGNER et SEITZ ont réussi à calculer les ondes électroniques des métaux alcalins. Au départ du sodium et de son réseau cubique centré, ils calculent pour diverses valeurs de l'arête et du cube et l'énergie

(1) Si l'on compare Ag F et Na F. - Ag. Cl. Na Cl. on ne trouve pas une différence constante entre les distances réticulaires. Par exemple Na⁺ et Cl⁻ se déforment mutuellement.

(2) Ch. MAUGUIN. J. Phys. et le Rad. Série VII, Tome VII p.233 - 1936.

(3) Il n'y a pas proportionnalité dans une famille d'éléments entre le rayon atomique et le rayon ionique, comme le prouve le tableau suivant constitué avec les valeurs actuelles.

Eléments	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sp	Ba
R atome (12)	1.92	2.36	2.54	2.74	1.97	2.16	2.25
R ion cristal	0.95	1.33	1.48	1.69	0.99	1.13	1.35
R at/r _{ion}	1.66	1.77	1.71	1.60	1.98	1.91	1.66

totale E du réseau. Ils peuvent tracer la courbe $E = f(d)$. Pour une certaine valeur de d, la courbe présente un minimum qui est considéré comme correspondant à la condition d'équilibre naturel du réseau. L'écart avec le nombre expérimental est de 10 % environ :

d calculé 4,6 à 4,75 Å - observée 4,23 Å

P. GOMBAS effectue le calcul des ondes électroniques dans le cas du potassium, puis du rubidium et du césium, sans introduire aucun paramètre expérimental il arrive à obtenir la constante du réseau au zéro absolu. Pour K il trouve $d_0 = 4.5 \text{ Å}$, puis en perfectionnant son modèle statistique, $d_0 = 5.37 \text{ Å}$ - il admet $d = 5.15 \text{ Å}$ comme constante expérimentale. Dans le chapitre 2 nous parlerons plus longuement de ces travaux. Nous nous sommes proposé la recherche de formules empiriques et la discussion des analogies chimiques en relation avec les valeurs des rayons atomiques.

COMPARAISON DES RAYONS ATOMIQUES DES ELEMENTS.

Nous savons que les résultats obtenus par diverses méthodes sont discordants. Il semble que les grandeurs mesurées ou calculées ne soient pas identiques. L'examen du tableau suivant relatif au sodium est édifiant.

Méthodes	Rayons X	Volume atomique	Diffusion	1ère Théorie de Bohr
r en U.A.	1.86 $r[8]$	1.52	1.62	2.11

M. Ch. MAUGUIN en discutant récemment la méthode des rayons X a montré que les résultats ainsi acquis avaient un sens physique qu'il a précisé(1).

Les nombres obtenus par cette méthode et dus à divers autres sont toujours très rapprochés, c'est ainsi que pour le cristal de lithium les roentgenogrammes ont fourni

	W.L. Bragg	A.W. Hull	Rhine
R en UA	1.50	1.51	1.52

Nous pouvons donc admettre que les rayons d'action ainsi déterminés sont connus avec une approximation de l'ordre de 1.5 %. Au cours d'un précédent travail, nous avons montré que dans une famille naturelle on obtenait un alignement des rayons d'action des atomes normaux dans un graphique $r, \log z$. Nous allons reprendre cette question en précisant certains points. Les distances dans les réseaux ou diamètres d'action varient avec la forme de la maille cristalline pour un même corps. Nous

(1) Ch. MAUGUIN - Sur la théorie de la réflexion des rayons X - J. de Physique et le Radium, 1936, p. 38.

indiquerons la forme de la maille en faisant figurer l'indice de coordination, cet indice prend les valeurs 8 et 12 pour les réseaux cubiques et cubiques à faces centrées que nous aurons à considérer. A l'intérieur du cristal on peut tracer divers plans réticulaires dont les distances afférentes sont entre elles dans un rapport simple. Dans le cas du cube centré, les rapports sont :

$$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Notre étude de caractère comparatif ne résoud pas le problème au fond. Nous partons de valeurs expérimentales, celles-ci sont obtenues au départ de cristaux de même forme.

Le rayon varie avec la température, il faudrait, en toute rigueur ramener les mesures au zéro absolu ou à des températures correspondantes, d'autre part, si un corps présente plusieurs variétés allotropiques, l'adoption d'une variété de préférence à une autre ne peut pas être justifié par nos relations.

En ce qui concerne les corps simples gazeux à la température ordinaire, nous indiquons les rayons obtenus par l'étude des spectres d'absorption et d'émission moléculaires.

L'examen de la structure fine permet le calcul du moment d'inertie I des molécules et des distances interatomiques.

La comparaison des rayons ainsi calculés avec les rayons d'action dans les cristaux est justifiée par suite de la faible variation de diamètre éprouvée par l'atome lors d'un changement d'état physique.

Les électrons périphériques en nombre z pour l'élément de nombre atomique z sont répartis en couches autour du noyau. La complexité des trajectoires électroniques du modèle Bohn - Sommerfeld rend un peu simpliste l'idée d'une relation entre r et z (1). Seule une analyse très fine et très compliquée de la structure atomique permettrait d'aboutir à une solution générale. Nous avons eu l'occasion d'indiquer l'énorme écart existant entre les nombres théoriques (théorie de Bohr) et expérimentaux. Nous partirons du classement des éléments en familles naturelles et de résultats expérimentaux qui présentent des garanties.

La majeure partie des métaux peuvent cristalliser en cubes à faces centrées. Cette structure régulière vérifie que les atomes sont à peu près sphériques. La maille contient 4 atomes identiques dont les coordonnées sont 000, $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$. Chaque atome a 12 voisins. Il y a à considérer l'arête a , la distance d'un atome à ses voisins, ce qui constitue son diamètre $d = 2 R$, le volume V attribué à chaque atome. Dans le cas du cuivre, l'Argent et l'Or, le tableau suit :

(1) Les trajectoires électroniques sont d'ailleurs effacées par la mécanique ondulatoire.

	Cu	Ag	Au
a	3,60	4,07	4,07
d=2R ₍₁₂₎	2,55	2,88	2,87
V	11,76	16,97	16,85

Nous comparerons les R₍₁₂₎ en général, en faisant choix des valeurs retenues dans l'ouvrage Röntgenstrahlung.

Métaux de la 1ère Colonne

Les données expérimentales fournies par l'ouvrage.

- Röntgenstrahlung 1933⁽¹⁾ - sont :

Éléments	Li	Na	K	Rb	Cs
R ₍₁₂₎	1,57	1,92	2,36	2,53	2,74
R(8)	1,52	1,86	2,26	2,46	2,66

Nous devons nous attendre à une relation simple des rayons élémentaires dans la triade K, Rb, Cs ; effectivement l'équation

$$r_{(12)} = 2,36 + 17 (\log z - 1,278)^2$$

permet le calcul du rayon du césium à partir des valeurs relatives à K et Rb et de l'hypothèse d'une relation parabolique: le sommet de la parabole étant au point figuratif du premier élément de la triade K et la tangente au sommet étant supposée parallèle à l'axe des log z. Nous calculons ainsi r₍₁₂₎(Cs) = 2,76 Å, valeur qui s'accorde à moins de 1 % avec la valeur admise 2,74 Å.

De même l'équation $R = 0,60 + 1,23 \log z$ permet d'aligner très correctement Na(8) Rb(12) Cs(12) elle donne 2,17 Å pour K 8 au lieu de 2,26 mesuré.

Le métal lithium se place à part, nous le retrouverons avec les alcalino-terreux avec lesquels il montre une analogie chimique marquée. En particulier, les chaleurs de formation des oxydes et fluorures de lithium et de strontium ont des valeurs extrêmement proches.

Quant aux métaux du sous groupe Cu, Ag, Au, ils ne se trouvent pas ensemble sur notre graphique. Le cuivre et l'argent s'alignent avec le thallium β Tl avec lequel ils peuvent présenter une analogie de valence sur une droite d'équation

(1) Roentgenstrahlung Von H. Geiger - page 419.

$$r = 0,06 + 0,84 \log z$$

L'or se place au voisinage du mercure.

Métaux de la 2ème colonne.

Les points figuratifs de la triade Ca, Ba, Sr se situent sur une droite de pente positive répondant à l'équation

$$r_{(12)} = 1.06 + 0.70 \log z$$

Voici le tableau de nombres correspondant :

	Ca	Sr	Ba
R ₍₁₂₎ (mesuré)	1.97	2.16	2.25
R calculé	1.97	2.16	2.28

De même Li₍₁₂₎ Na₍₈₎ Ca₍₁₂₎ Sr₍₈₎ et Ba₍₈₎ se disposent sur une seconde droite moins inclinée d'équation $P = 1,38 + 0,41 \log z$ ainsi que l'indique le tableau

	Li	Na	Ca	Sr	Ba
R mesuré	1.57	1.86	1.97	2.10	2.18
R calculé	1.57	1.85	1.97	2.10	2.17

L'accord entre valeurs calculées et observées est excellent.

Les métaux de la 1ère colonne alignés avec les alcalino-terreux sont bien ceux qui montrent une parenté chimique :

Le lithium et le sodium s'isolent de K, Rb, Cs, susceptibles de fournir des combinaisons peu stables où l'atome est polyvalent; le lithium est rapproché des métaux divalents avec lesquels il a quelques ressemblances: hydroxyde, phosphate et carbonate, relativement peu solubles.

Le glucinium et le magnésium qui se ressemblent beaucoup sont tous deux en dehors de cette droite. (Les radiogrammes de Gl cristallisé correspondent à ceux de Mg et non à ceux des alcalino-terreux).

Cependant la droite qui passe par les points figuratifs de Gl et Mg, les 2 éléments types, passe aussi au voisinage du baryum ce qui établit leur liaison avec le groupe principal.

Eléments de la 3ème colonne.

Les métaux aluminium, indium et thallium ont des rayons fournis par l'égalité

$$R_{(12)} = 1.02 + 0.36 \log z \quad (1)$$

	Al	In	Tl β	Pb
$R_{(12)}$ observé	1.43	1.53	1.71	1.74
$R_{(12)}$ calculé	1.43	1.57	1.71	1.72

Le métal Plomb, proche parent du thallium mais appartenant à la 4ème colonne s'aligne avec lui.

Il y a un élément toujours trivalent qui a pour constitution électronique 8 2-1, puis deux éléments du sous-groupe secondaire la constitution électronique étant 18-2-1 ils peuvent fonctionner aussi comme di et monovalents et donnent des aluns, la gallium se place nettement au-dessous de la droite. Le Bore, l'Aluminium, le Titane et le lanthane sont sensiblement alignés.

Éléments de la 4ème colonne.

Si l'on fait passer une droite par les points figuratifs relatifs à C₍₄₎ à Si₍₄₎, elle contient les points correspondant aux éléments V₍₁₂₎ et Zr₍₁₂₎, cette droite est la bissectrice des axes, son équation est $r = \log z$. Le vanadium élément de la 5ème colonne est situé en diagonale par rapport à Si. Le vanadium de nombre atomique 23 à la constitution 2 - 8 (2+6+3) - 2. La couche externe a deux électrons de valence, mais la seconde couche à partir de la périphérie n'est pas saturée et cette sous-couche peu stable peut perdre 2 électrons. Le vanadium peut fonctionner comme tétravalent ce qui l'apparente au zirconium qui est aussi un élément de transition.

	C ₍₄₎	Si ₍₄₎	V ₍₁₂₎	Zr ₍₁₂₎
mesuré	0.77	1.17	1.36	1.60
calculé	0.77	1.14	1.36	1.60

En joignant le carbone et le germanium on définit une droite sur laquelle se placent le niobium, l'étain, le hafnium et le plomb. L'équation

$$R = 0.12 + 0.85 \log z$$

permet de calculer

$$r_{\text{Sn}} = 1.56 \text{ \AA} \quad \text{mesuré } 1.58 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Nb}} = 1.48 \text{ \AA} \quad \text{qui est la valeur exacte indiquée sur la table de}$$

(1) Le rayon du Scandium calculé par notre équation est de 1.53 Å.

Goldschmidt. Pour $r_{(Hf)}(1)$ on calcule 1.60 Å qui est la longueur de l'arête a en Angström dans la structure hexagonale compacte.

Le niobium se situe dans la classification en diagonale avec Ge et dans la 5ème colonne, c'est un élément de transition qui peut avoir la valence 4. En ce qui concerne le plomb, il y a aussi concordance entre les nombres mesuré et calculé soit 1.74 Å. L'étude physique montre que les 4 éléments de la 4ème colonne groupés par notre équation présentent la même distribution des électrons externes. Le germanium, l'étain et le plomb forment le sous-groupe secondaire de la 4ème colonne et la constitution est du type $8.10 - 2.2$.

Le carbone se place encore sur deux autres droites. D'abord sur la droite définie par $R = 1.42 - 0.836 \log z$ qui aligne C, N, F ce qui traduit la parenté avec les métalloïdes voisins présents sur la même ligne du tableau de Mendeleff et sur la droite $r = 2,75 - 2,6 \log z$, ce qui le classe avec les réducteurs voisins dans la classification.

L'élément carbone placé à l'intersection de 5 droites de notre graphique jouit donc d'une place tout à fait exceptionnelle qui cadre avec ses propriétés chimiques.

Eléments de la 5ème colonne et divers.

L'équation $R = - 0,10 + \log z$ convient bien pour relier entre eux les rayons atomiques de N, As, Sb, et Bi. Cette même équation convient pour exprimer les rayons d'une série de corps, dont les caractères métalliques ou métalloïdiques sont peu prononcés et dont les rayons d'action sont en général très voisins. Voici le tableau de nombres :

Eléments	N	As(12)	Sb(12)	Bi(12)	Ce(12)	Sn(12)	Zn(12)
Rayons Observé	0.71	1.40	1.61	1.82	1.39	1.58	1.37
Calculé	0.73	1.41	1.60	1.82	1.40	1.59	1.37
	Cd(12)	Cr(12)	Mn(12)	Mo	In(12)	Nb	
Observé	1.52	1.28	1.30	1.48	1.57	1.48	
Calculé	1.58	1.28	1.30	1.52	1.59	1.51	

Cette liste comprend un métalloïde oxydant l'azote et des métaux métalloïdes ou métaux fournissant des ions du type non gaz rare. Les éléments N, As, Sb, Bi, ont une configuration électronique analogue à $2s^2, 3p^3$; As, Sb, Bi, sont des éléments voisins à l'énergie réductrice et métalloïdique. In et Sn occupent la même ligne de la classification que Sb, les électrons externes correspondent aux états $In, P^{1/2}, Sn, S^3, P_0$.

(1) Rappelons que l'élément 72 qui devint le Hafnium fut découvert en pensant qu'il devait avoir des ressemblances physiques et chimiques avec Zr - Coster et Heresy.

Si l'on classe les 13 éléments par nombre atomique croissant, lorsqu'on passe d'un élément au suivant la variation de rayon r est faible sauf au passage du premier au second (de l'azote au chrome). Pour les 12 éléments qui suivent l'azote, du chrome au bismuth, l'on a $\Delta r = k \frac{\Delta z}{z}$ la variation du rayon d'action de l'atome est proportionnelle au taux de variation du nombre atomique.

Eléments de la 6ème colonne.

Pour les 3 métalloïdes O, Se, Te, l'alignement se fait sur une droite dont l'équation est

$$R = - 0,60 + 1,16 \log z$$

Cette équation permet de calculer $R = 0,82 \text{ Å}$ pour le soufre, alors que Bragg indique $0,95 \text{ Å}$ l'écart est considérable.

L'oxygène se présente avec un rayon d'action exceptionnellement petit, à peu près moitié de celui de l'azote son voisin immédiat dans la classification. L'existence de nombreux états allotropiques pour ces éléments, oxygène excepté, explique la difficulté éprouvée pour le groupement des rayons atomiques. L'oxygène se trouve sur la droite qui passe par Se et Te.

Eléments de la 7ème colonne.

L'équation $R = - 0,20 + 0,88 \log Z$ convient pour F Cl Br

I, Re

Eléments	F	Cl	Br	I
R mesuré	0.63	0.94 ou 0.99	1.13	1.33
R calculé	0.64	0.88	1.16	1.31

L'équation n'exprime le rayon du chlore qu'à 10 % près, mais fait curieux, elle permet le calcul du rayon du Rhénium. $R = 1,43 \text{ Å}$

Des équations du type $R = a + b \log Z$ conviennent bien pour grouper les rayons atomiques d'éléments montrant une parenté chimique, on a évidemment :

$$2,30 \frac{R-a}{b} = \log Z \quad Z = e^{(r-a)/C} \quad C = C^{\text{te}} \text{ dans une famille}$$

$a > 0$ si le corps est électropositif - métal

$a < 0$ si le corps est électronégatif - métalloïde.

C est relié à la valence pour un élément électropositif.

On obtient les pentes b (des 3 premières colonnes) par l'équation

$$b = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2} + (v-1)^2}, \quad v \text{ est la valence.}$$

d'où $b = 1.23 \text{ (Na}_{(8)} \text{ Rb}_{(12)} \text{ Cs}_{(12)})$

$b = 0.70 \text{ (Ca}_{(12)} \text{ Sr}_{(12)} \text{ Ba}_{(12)})$

$b = 0.34 \text{ au lieu de } 0.36 \text{ (Al}_{(12)} \text{ In}_{(12)} \text{ Tl}_{(12)} \text{ Pb}_{(12)})$

Chapitre II

COMPRESSIBILITE ET VOLUME ATOMIQUE

GENERALITES ET HISTORIQUE

Nous avons étudié au chapitre précédent les rayons atomiques des éléments. Nous nous proposons d'examiner dans celui-ci les relations de la compressibilité et du volume atomique dans le cas des métaux.

Les métaux sont formés de molécules monoatomiques qui occupent les noeuds d'un réseau et vibrent autour de leur position d'équilibre. Les vibrations sont harmoniques. Chaque atome possède 3 degrés de liberté. Debye associe à l'atome gramme 3 N vibrations indépendantes et analyse le mouvement des atomes en trains d'ondes, chaque vibration possédant l'énergie moyenne donnée par la théorie des quanta

$$\frac{h\nu}{kT} = 1$$

La théorie de Debye a surtout permis d'interpréter les valeurs des chaleurs spécifiques aux basses températures. L'étude thermodynamique des cristaux a fait l'objet de très nombreux travaux depuis que les spectres X ont fourni les précieux renseignements de structure. Chaque réseau a une énergie potentielle fonction des déplacements des atomes de leur position d'équilibre, et une énergie cinétique. Pour un atome donné, il n'y a à prendre en considération que les voisins les plus proches.(1) En partant d'un modèle cristallin donné et des propriétés cristallines macroscopiques, il a été possible de calculer la distribution de fréquence et d'évaluer en particulier la chaleur spécifique C_V en fonction de la température en dehors de la théorie de Debye.

Soit un atome alcalin isolé; il comprend un ion à couche complète plus un électron extérieur de valence sur un niveau s. La symétrie est à peu près sphérique. Si nous imaginons cet atome dans un réseau cubique centré avec une maille nettement supérieure à son diamètre, on constitue un réseau simple à particule sphérique conçu par Bravais. Si nous rapprochons les atomes par glissement le long des arêtes du cube, les nuages électroniques primitivement séparés empiètent; il apparaît des électrons libres. Les interactions ont modifié les structures qui ne gardent pas l'aspect sphérique; il se forme un brouillard d'électrons répandus dans tous les interstices entre les ions positifs métalliques. Les forces de valence qui s'identifient avec les forces de cohésion(2) maintiennent la solidité de

(1) Fine - Physical Rev. 1939. 56. 355 - 389.

(2) Heitler - London

l'édifice cristallin. Si nous envisageons des déformations du corps solide ainsi constitué, il faut tenir compte des relations de Cauchy(1). Dans le cas d'une dilatation ou d'une compression homogène, intervient le module de compressibilité $c = \frac{1}{X} = \frac{3\lambda + 2\mu}{3}$. λ et μ sont les coefficients de Lamé. En raison de la structure cristalline simple des métaux alcalins, les propriétés réelles du solide d'apparence isotrope correspondent à des valeurs moyennes qui ne dépendent plus de la direction du cristal. On doit à Voigt, Cauchy, Poincaré et Born, en particulier, les travaux qui amenèrent ce dernier à la suite des résultats expérimentaux de Bragg à la théorie corpusculaire des réseaux cristallins. Les schémas de Lord Kelvin et Born sont trop rigides en raison du rôle joué par les nuages d'électrons. En partant du modèle de Born, nous obtenons des relations d'approximation entre résultats d'expériences.

Ce modèle est depuis longtemps dépassé et les résultats généraux acquis par les conceptions modernes sont indiscutables. Nous signalerons les importants travaux théoriques de P. Gombas sur la liaison métallique.(2)

Le premier métal étudié est le potassium. L'énergie de réseau du métal est considérée comme résultant de l'addition de 5 termes :

$$U = U_c + U_F + U_A + U_s + V$$

U_c est l'énergie d'action réciproque des ions : énergie de Coulomb.

U_F est l'énergie de répulsion du zéro absolu du gaz électronique.

U_A l'énergie d'échange du gaz électronique qui s'introduit dans les nuages électroniques des ions.

U_s l'énergie additionnelle résultant de la superposition des nuages électroniques avec ceux des ions voisins.

Sans introduire aucun paramètre expérimental; l'auteur arrive à calculer pour le métal :

$d_0 = 4,5 \text{ \AA}$ Constante du réseau au zéro absolu

$S = 20,8 \text{ Kcal/Molec}$ Chaleur molaire de sublimation

$K = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ Coefficient de compressibilité.

(1) Voir L. Brillouin - La structure des corps solides. Act. Sc. Hermann Paris 1937

M. Born. - Handbuch der Physik tome XXIV, 2 (Springer, Berlin 1933)

(2) P. Gombas Fur théorie der Metallischen Bindung
Zeitschrift fur Physik 1935-1936-1937

Il admet les nombres suivants comme résultats d'expérience:

$$d = 5,15 \text{ Å}$$

$$S = 26,5 \text{ Keal/mol}$$

$$K = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

En perfectionnant son modèle métallique statistique, en utilisant, par exemple, pour la répartition des électrons les formules de Lenz et Jensen de l'équation de Thomas-Fermi, il arrive à calculer la constante de réseau et l'énergie du réseau U à une approximation utilisable. Il montre que son modèle permet d'expliquer que l'état métallique de l'hydrogène n'existe pas. Les résultats modifiés, relatifs au potassium, par emploi de la fonction d'Hartree pour la répartition électronique sont :

$$d_0 = 5,37 \text{ Å}$$

$$S = 11,4 \text{ Kc/molec}$$

$$U = 111,1 \text{ Kc/molec}$$

$$K = 2,6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ dyne}$$

Il admet pour les constantes expérimentales :

$$d = 5,15 \text{ Å}$$

$$S = 26,5 \text{ Kc/molec}$$

$$U = 126,2 \text{ Kc/molec}$$

$$K = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyne}$$

Les considérations de P. Gombas qui essaie de résoudre le problème au fond dans toute sa complexité qui est considérable ne permettent pas encore une explication parfaite des résultats expérimentaux; Nous avons envisagé le problème d'une autre manière. Nous partons des résultats expérimentaux qui paraissent les mieux établis et de l'analogie des métaux K, Rb, Cs révélé par l'étude chimique et physicochimique de ces corps qui peut nous autoriser à faire intervenir une constante de famille.

Les mesures d'élasticité sont, en général, assez grossières, les différents échantillons d'un même corps pouvant différer suivant leur préparation, les traitements mécaniques ou thermiques subis. Les coefficients fournis par divers observateurs diffèrent souvent beaucoup; parfois les mesures ont été effectuées dans des conditions où la loi de Hooke n'est plus applicable en raison de l'importance trop grande des déformations. En faisant choix des nombres expérimentaux dus à un même observateur ayant exécuté des mesures soignées et en se limitant à une étude comparative, on diminue les chances d'erreur. Nous avons adopté les nombres expérimentaux de W. Richards.

Rappelons que la valeur du coefficient χ est définie par :

$$\chi = - \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta p} \text{ à } t \cdot c.$$

rapport de la variation relative de volume à la pression qui détermine cette variation. En toute rigueur, ce coefficient dépend de la température et de la pression.

A partir de son modèle atomique statique dont nous avons déjà fait mention J.J. Thomson(1), en admettant que les forces qui maintiennent la cohésion du cristal sont de même nature que celles qui assurent la solidité de la molécule, arrive à établir la relation

$\sqrt[4]{V} = C^{te}$. Cette relation qui peut se mettre sous la forme :

$$\log = \frac{4}{3} \log V + C^{te}$$

serait applicable à tous les métaux alcalins.

J.J. Thomson a pu se servir de sa relation pour le calcul des rayons atomiques. Aujourd'hui où l'on a de bonnes valeurs des dimensions de la maille cristalline et du rayon, on peut vérifier que la relation proposée par J.J. Thomson est grossièrement approchée si l'on considère l'ensemble des métaux.

Plus récemment, H. Koppe(2) a déduit des propriétés cinétiques et énergétiques du gaz d'électrons la relation :

$$\log 10^6 = 5/3 \log V_E - C$$

C'est une variable comprise entre 0,6 et 1,2

V_E représente le volume électronique.

$$V_E = \text{Volume atomique} - \text{Volume ionique.}$$

Cette formule fournit des résultats en assez bon accord avec les résultats expérimentaux, cependant les écarts qu'elle donne sont souvent supérieurs aux erreurs expérimentales. On peut rechercher des relations plus précises en tenant compte de la parenté chimique ou physico-chimique des métaux. Ainsi il y a peu de chances qu'une même relation simple entre la compressibilité et le volume atomique ou électronique convienne à la fois, avec une précision suffisante, aux métaux lithium et sodium, éléments de tête du groupe I et aux métaux potassium, rubidium, césium et 87 du sous-groupe principal. Une relation établie pour K, Rb et Cs devra fournir les ordres de grandeur pour Na et Li avec une approximation moindre pour Li, élément de la 1ère ligne du tableau périodique.

Calcul de la relation entre V et pour les métaux du 1er sous-groupe principal.

L'énergie de formation d'un cristal au zéro absolu est le travail nécessaire à la mise en place des atomes primitivement isolés, dans les positions relatives qu'ils occupent dans l'édifice cristallin. Si nous adoptons le modèle de Born pour une masse donnée, l'énergie due aux actions des noyaux et des divers électrons amène à un état d'équilibre possédant à une température T une énergie U - dont l'expression est de la forme :

(1) J.J. Thomson - L'électron en Chimie.

(2) H. Koppe - Z. anorg. Chim. 1941, 246, 131-137.

$$U = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^n}$$

Ce premier terme représente l'énergie due à l'application de la loi de Coulomb. $\frac{b}{r^n}$ est un terme correctif ($n = 9$ pour les halogénures alcalins et un arrangement à symétrie cubique des électrons).

Nous considérerons les alcalins à l'état cristallisé avec une structure cubique à maille centrée. Dans l'hypothèse de l'atome rigide, un électron appartient ainsi à 8 atomes. Pour les alcalins, le tableau indique la longueur de l'arête a_1 en Angströms, la distance d d'un atome à ses voisins, donc son diamètre :

	Li	Na	K	Rb	Cs	
a_1	3,46	4,24	5,25	5,62	6,05	
d	3,04	3,72	4,52	4,92	5,32	$a_1/d = 1,15 = \frac{2\sqrt{3}}{3}$

Nous ferons les hypothèses suivantes :

1°) a est une constante de famille.

2°) $\frac{b}{r^n}$ est négligeable pour le césium dont le rayon est grand.

Ce qui revient à poser pour l'énergie U d'une maille

$$U = \frac{a}{r} \quad (1)$$

L'étude chimique des alcalins nous amène à penser que $U = \frac{c}{r}$ doit très bien convenir pour Cs, Rb, et K, qu'elle doit être passable pour Na et médiocre pour Li. Nous ferons le calcul de a en faisant choix du coefficient de compressibilité χ du métal césium ou de son module moyen de compression uniforme à 20°C mesuré par Richards; nous sommes éloignés du zéro absolu, mais le caractère comparatif de notre étude doit nous permettre des résultats convenables :

$$c = \frac{1}{\chi} = 0,016 \times 10^{12} \quad \text{CGS}$$

Dans un volume de 1 cm³ de césium, à la température ordinaire, nous avons n mailles élémentaires, n étant le quotient du nombre d'Avogadro $N = 6,06 \times 10^{23}$ par le volume atomique du césium $\times 2$ (2) soit 71

$$n = \frac{6,06 \times 10^{23}}{71 \times 2} = 8,53 \times 10^{21}$$

(1) $\frac{a_1}{d}$ est égal sensiblement à 1,15, a étant l'arête du cube, d le diamètre de l'atome, dont si $U = \frac{c}{a_1}$ $U = \frac{c}{a_1}$ $\frac{a_1}{d} = \frac{2\sqrt{3}}{3}$ (cube centré)

(2) Les atomes au nombre de 2 par maille ont les coordonnées 000, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$. Chaque atome a 8 voisins situés à la distance $2r$.

L'énergie potentielle du cristal par cm³ est dans notre hypothèse :

$$U = \frac{8,53 \times 10^{21}}{2} \times \frac{a}{r}$$

Lors d'une compression qui fait varier le rayon de r à $r - \Delta r$ le taux de variation de r est $\Delta r/r$ et exige un travail de compression.

$$W = - \frac{na}{r} \times \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2$$

mais $\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V}$ d'où (1) $W = - \frac{na}{9r} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$

Ce travail peut être évalué à partir de la connaissance de C

$$(2) \quad W = \frac{1}{2} C \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2$$

D'où $C_{Cs} = - \frac{2na}{9r}$

$$C_{Cs} = - \frac{2 \times 8,53 \times 10^{21} \times a}{9r \times 2}$$

$$\alpha = - \frac{9r C_{Cs} \times 71}{6,06 \times 10^{23}}$$

Remplaçons C_{Cs} par sa valeur expérimentale

$$C_{Cs} = 0,016 \times 10^{12} \text{ dyne/cm}^2$$

$$a = - \frac{9 \times 2,66 \times 10^{-8} \times 71 \times 0,016 \times 10^{12}}{6,06 \times 10^{23}}$$

$$a = - \frac{9 \times 2,66 \times 71 \times 0,016}{0,606} \times 10^{-20}$$

$$a = - 22,5 \times 2 \times 10^{-20} \text{ CGS}$$

Partons maintenant de la valeur de cette constante, et calculons les coefficients pour Rb, K, Na et Li.

Il vient pour

Rb (8) $r = 2,46 \times 10^{-8} \text{ cm.} \quad V_A = 56 \quad C = \frac{2na}{9r}$

$$n = \frac{N}{2V_A} \quad C = - \frac{Na}{9rV_A} = - \frac{Na}{9} \times \frac{1}{rV_A} \quad V_\alpha = \text{vol. atomique}$$

$$C_{Rb} = \frac{22,5 \times 10^{-20} \times 6,06 \times 10^{23} \times r}{9 \times 2,46 \times 10^{-8} \times 56} = 0,022 \times 10^{12}$$

La valeur calculée est très exactement la valeur expérimentale obtenue par Richards pour le métal Rubidium.

Remarquons que si notre hypothèse se révèle exacte $a = C^{te}$, $CrV_A = C^{te}$ dans la famille des alcalins. Nous reviendrons sur ce résultat.

Pour K₍₈₎ on obtient :

$$C = \frac{-Na}{9} \times \frac{10^8}{2,26 \times 45} = 0,0311 \times 10^{12}$$

la valeur expérimentale est $0,032 \times 10^{12}$ l'accord est encore excellent.

$$\text{Pour Na : } C = \frac{-Na}{9} \times \frac{10^8}{1,86 \times 24} = 0,071 \times 10^{12}$$

la valeur expérimentale est $0,065 \times 10^{12}$, ainsi que nous l'avions prévu l'accord est moins bon, l'écart avec la valeur expérimentale est de 0,006, la valeur calculée s'éloigne de 10 %, ce qui dépasse l'erreur expérimentale.

$$\text{Pour Li : } C = \frac{-Na}{9} \times \frac{10^8}{1,52 \times 13} = 0,15 \times 10^{12}$$

la valeur expérimentale est $0,114 \times 10^{12}$.

Ainsi le terme correctif de Born n'interviendrait pour modifier la valeur de U de façon sensible qu'à partir du sodium. Nous devons donc nous attendre à la possibilité de grouper aisément les propriétés à l'état solide des métaux de la triade K, Rb, Cs.

Nous pouvons à partir de la valeur expérimentale de Li calculer une énergie approximative de la maille U'.

L'énergie doit être :

$$U' = U \times \frac{110}{150} = 0,73 U$$

Le terme correctif influe fortement, il intervient pour près du 1/4 dans la valeur de l'énergie potentielle cristalline.

A l'échelle atomique nous découvrons une analogie importante entre K, Rb, Cs ; cette analogie doit déterminer une série de propriétés communes.

Le calcul de l'énergie de réseau de K₈ à partir de $U = \frac{a}{r}$ fournit

$$U = - \frac{2 \times 22,5 \times 10^{-20}}{2,26 \times 10^{-8}} \times \frac{6,06 \times 10^{23}}{2} = \frac{22,5 \times 6,06 \times 10^3}{2,26 \times 10^{-8}} \neq 6,06 \times 10^{12} \text{ ergs}$$

$$= 6,06 \times 0,24 \times 10^2 \text{ cal.Kg}$$

Expérimenté 126,2

= 145 cal. Kg.

La valeur de la constante est très voisine de e^2 :
soit $e = -4,77 \times 10^{-10}$, $e^2 = 22,75 \times 10^{-20}$

L'on a donc très sensiblement pour l'énergie d'une maille cristalline de K, Rb, Cs :

$$U = - \frac{2 e^2}{r}$$

La constante a est égale à - 2.

Cette expression de l'énergie d'un atome suppose l'atome pris dans la masse du métal, donc soumis à l'action des atomes voisins répartis symétriquement. Les concordances remarquables entre les valeurs observées et calculées à l'intérieur de la triade K, Rb, Cs prouvent que tout se passe comme si l'électron de valence étant beaucoup plus écarté du noyau que les autres, le noyau et les autres électrons se comportaient vis-à-vis de lui comme un centre ponctuel unique contenant une charge égale à la charge élémentaire, l'action des atomes voisins étant nulle par raison de symétrie. Ce résultat simple ne vaut plus pour Na et Li.

D'après les travaux récents de Bohm et Klemm, les 5 métaux alcalins accusent les propriétés suivantes: le lithium n'est aucunement miscible à l'état liquide avec les 4 autres alcalins, il y a eutectique entre le sodium et les trois autres et cristaux mixtes dans les trois cas K, Rb, K Cs, Rb Cs. Ainsi, c'est bien entre K, Rb et Cs qu'apparaît une analogie vraiment profonde et cela concorde parfaitement avec nos résultats qui nous ont amené à utiliser une constante de famille pour représenter l'énergie d'une maille cristalline sous les deux états solide et liquide; ces métaux ont des constitutions identiques dans les phases solide et liquide.

L'hypothèse d'une constante de famille pour la triade conduit à l'égalité

$$CrV_A = C^{te}$$

Le calcul du diamètre d'action d'un atome à partir du volume atomique ne conduit pas exactement à la valeur de la distance $d = 2r$ des atomes dans les cristaux. Si nous admettons

$$r = kV_a^{1/3} \quad \left(\frac{a}{d} = C^{te} \right)$$

Nous devons donc avoir si C est la compressibilité

$$CV_a^{4/3} = \text{constante}$$

Si nous considérons le coefficient de compressibilité χ

$$V_a^{4/3} / \chi = C^{te}$$

Dans la triade K, Rb, Cs, le coefficient de compressibilité serait proportionnel à la puissance $4/3$ du volume atomique.

(1) Bohm B. et Klemm W; Z. Anorg. Chim. 1939. 243 ; 69 - 85.

Nous prendrons χ mesuré à 20°C par Richards et pour obtenir un nombre simple, nous l'évaluerons en Kg/cm^2 et nous utiliserons $10^6 \chi$

Eléments	K	Rb	Cs
V_a	45	56	71
$V_a^{4/3}$	160	210	310
$10^6 \chi$	32.1	40.5	62
$V_a^{4/3}/10^6 \chi$	5.0	5.1	5.0

L'écart de 1/50 fourni par le Rubidium est de l'ordre de grandeur des écarts expérimentaux. Ainsi se trouve justifiée notre hypothèse de l'existence d'une constante de famille dans sa conséquence première. Le potassium contient 2 électrons sur la couche K, 8 électrons sur la couche L saturée, 8 électrons sur la couche M et 1 électron sur la couche N. C'est donc à partir du moment où apparaît cette couche N que notre hypothèse est vérifiée, nous devons donc l'essayer dans le cas des métaux Ca, Sr, Ba.

Les diamètres atomiques sont encore importants, ainsi :

$$\text{Sr}(8) = 2,16 \text{ A}$$

$$\text{Ba}(8) = 2,25 \text{ A}$$

Nous arrivons au tableau de nombres suivant en empruntant les valeurs indiquées pour la compressibilité - voir MATIERE ET ENERGIE de VICTOR HENRI page 263.

Eléments	Ca	Sr	Ba
V_a	26	34	38
$V_a^{4/3}$	76	110	126
$10^6 \chi \text{ cm}^2/\text{Kg}$	5.9	8.2	10.2
$V_a^{4/3}/10^6$	12.9	13.4	12.4

Les écarts observés sont voisins de 10 %, ils ne s'éloignent pas beaucoup des écarts expérimentaux, cependant ils sont notablement plus élevés que ceux relevés dans la triade K, Rb, Cs, ce n'est qu'en première approximation qu'on pourrait exprimer l'énergie d'une maille cristalline par la formule simple $U = \frac{a}{r}$ a étant une constante de famille de la forme ke^2 .

Nous avons calculé l'expression $V_a^{4/3}/\chi$, χ étant exprimé en $10^6 \text{ cm}^2/\text{Kg}$ pour un certain nombre de métaux.

Dans le premier groupe secondaire Cu, Ag, Au, l'on a :

Eléments	en 10^6 Kg-cm^2	V_a
Cu	0,75	7,1
Ag	1,01	10,3
Au	0,64	10,2

Les volumes atomiques sont notablement plus petits pour les alcalins et les volumes atomiques ne varient même pas dans le même sens que χ ce qui est un fait assez rare dans la classification.

La relation ci-dessus ne se maintient donc pas.

Il est probable que par suite de la faible valeur du volume atomique, la compression fait intervenir les couches internes de l'atome avec une efficacité qui ne pouvait exister dans le cas des atomes alcalins de volume 5 fois plus considérable en moyenne.

Nous obtenons pour quelques métaux courants :

Eléments	Mg	Al	Tl	Pb	Bi	Mn	Fe	Ni
V_a	14	10.20	17.2	18	21.2	7.5	7.1	6.7
$V_a^{4/3}$	33.7	21.4	44.2	42.7	57.6	13.1	13	12.8
	2.9	1.47	2.3	2.33	3.0	0.84	0.60	0.43
	11.6	14.5	<u>19.2</u>	<u>19.0</u>	<u>19.2</u>	15.6	21.6	29

La valeur du quotient montre que la propriété constatée pour les deux familles des alcalins et alcalino-terreux n'est pas générale.

Le magnésium se place bien au voisinage du calcium : 11.6 pour Mg, 12,9 pour Ca; de même les trois métaux Tl, Pb, Bi(1) voisins dans la classification fournissent des valeurs très voisines entre elles; par contre, les trois métaux Mn, Fe et Ni dont les analogies sont marquées donnent des nombres très espacés.

En résumé, pour la plupart des métaux le coefficient de compressibilité varie dans le même sens que le volume atomique. Pour trois groupes de métaux K, Rb, Cs ----- Ca, Ba, Sr ----- Tl, Pb, Bi ----- le quotient $V_a^{4/3}/\chi$ est constant, ou sensiblement tel à l'intérieur du groupe.

(1) Les éléments Tl, Pb, Bi, ont respectivement 81, 82, 83 pour nombres atomiques et sont placés sur la même ligne de la classification

Ces neuf métaux sont ceux pour lesquels le volume atomique a la valeur la plus considérable; cette valeur, maximum avec Ca, est minimum avec le thallium 17,2, elle est encore relativement importante. Le volume atomique des métaux usuels est, en général, inférieur à 10. Pour ces neuf métaux, les diamètres des atomes normaux dans les cristaux indiqués dans la table de GOLDSCHMIDT sont :

K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Tl	Pb	Bi
4.50	5.06	5.48	3.93	4.29	4.34	3.42	3.49	3.10

Pour ces atomes de grand volume atomique $d \geq 3 \text{ \AA}$ tout se passe, à l'état solide, et si l'on s'en tient à l'expression énergétique de Born Madelung comme si les forces répulsives de Born n'apportaient qu'une contribution négligeable à l'énergie interne.

Chapitre III

DENSITES

Dans la famille des alcalins, la densité croît du lithium au césium, une anomalie se présente avec le potassium. Les résultats que nous venons d'acquérir nous ont fait penser que l'étroite parenté des métaux de la triade K Rb Cs devait subsister pour cette propriété fondamentale qu'est la densité. Nous avons donc mis à part les métaux de tête - lithium et sodium - et nous avons considéré que la densité était une fonction croissante de Z dans la triade. Il faut comparer les densités à des températures correspondantes par exemple au voisinage du point de fusion. HACKSPILL(1) a mesuré les densités des alcalins à 20°C et il a mesuré également les coefficients de dilatation qui sont de l'ordre de $0,3 \times 10^{-5}$, nous avons calculé les densités au point de fusion, les points de fusion s'écartant de quelques dizaines de degrés seulement de la température ordinaire, la correction à apporter à la densité à 20° est inférieure au 1/100e.

L'équation $d = -1,95 + 2,2 \log Z$ établie en considérant les valeurs expérimentales relatives à K et Rb permet le calcul de la densité de Cs d'une manière parfaite. Si l'on admet la validité de l'équation pour le corps simple correspondant à l'élément 87, celle-ci fournit $d_{87} = 2,30$.

Nous avons réussi à exprimer par une équation parabolique unique les volumes atomiques de K, Rb, Cs au point de fusion par

$$V = 45,40 + 122 \log (Z - 1.278)^2 \quad (1)$$

Le tableau de nombres se présente ainsi :

Métaux	K	Rb	Cs	87
Z	19	37	55	87
Log Z	1.278	1.568	1.740	1.989
d mes	0.86	1.52	1.86	-
d calc.	0.86	1.51	1.87	2.30
V _a mes	45.40	55.80	71.0	-
V _a calc	45.40	55.64	71.02	97.86

(1) L. HACKSPILL - Ann. de Chim. Phys. 1913, p.640.

L. Rougeot - BSCF 1938 - (Des erreurs de reproduction avaient faussé ces équations).

Les écarts entre les nombres calculés par d_c et VCs sont du même ordre de grandeur que les écarts expérimentaux.

En admettant que les équations permettent le calcul des densité et volume atomique au point de fusion du corps simple correspondant à l'élément 87, on calcule pour la masse atomique

$$A = Vd = 2,30 \times 97,8 = 224.94$$

$$A \neq 225$$

Cette valeur de A calculée dans l'hypothèse où le corps occupe la case 87 du tableau est bien celle attendue, elle situe ce corps entre le radon (86) $A = 222,0$ et le radium (88) $A = 225.95$.

Nous pouvons donc penser que nous connaissons déjà avec une bonne approximation deux constantes physiques de ce corps. Les formules que nous avons établies pour les rayons atomiques devaient également convenir pour l'élément 87.

L'existence de l'élément 87 est légitimée par les travaux de LEPAPE, de GIBBS et BARNES sur les rayons canaux issus de l'alun de césium, ainsi que sur la constatation par ALLISON et MURPHY du retard apporté par le pollux à la polarisation rotatoire(1).

COEFFICIENTS DE DILATATION.

Les coefficients de dilatation ont été bien déterminés par L. HACKSPILL. Dans le cas du solide, nous avons établi que tout se passait comme si l'énergie d'une masse de métal de 1 cm³ pour K, Rb, C_s était de la formule $U = \frac{a}{R}$, a étant une constante de famille. On peut donc songer à relier α_s au volume atomique au point de fusion.

Métaux	Na	K	Rb	C _s
α_s	$21,6 \times 10^{-5}$	$8,25 \times 10^{-5}$	27×10^{-5}	29×10^{-5}
Log V_a	1,360	1,653	1,750	1,851

$$\alpha_s = 10^{-5} (-8 + 20 \log V_a)$$

fournit les valeurs exactes pour K, Rb, C_s et $19,6 \times 10^{-5}$ seulement, pour Na au lieu de 21,6 la valeur ne convient pas comme nous nous y attendions d'ailleurs.

(1) Consulter Les métaux alcalins - P. PASCAL - Chimie minérale.

PARACHORS

MacLeod a vérifié que le quotient :

$$\frac{\gamma_{l/4}}{d_l - d_g} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} \gamma & = \text{tension superficielle} \\ d_l & = \text{densité du liquide} \\ d_g & = \text{densité de la vapeur} \end{cases}$$

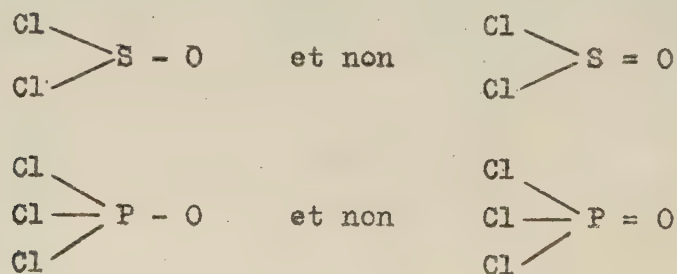
désigné sous le nom de parachor était indépendant de la température. D'après Samuel SUGDEN(1) la parachor est une fonction additive des atomes contenus dans la molécule.

Si A est la masse atomique d'un élément, $\frac{\gamma_{l/4}}{d_l - d_g} A$ est le parachor atomique que nous désignerons par [Pa]

Le parachor moléculaire [Pm] d'un composé est exprimé par l'équation :

$$[P_m] = \sum n[P_a] + \sum \varepsilon$$

n désignant le nombre d'atomes et $\sum \varepsilon$ la somme des incréments. La considération de cette grandeur a permis à S. SUGDEN de révéler l'absence de doubles liaisons dans une série de corps dans lesquels les conceptions ordinaires de la valence en exigeaient l'existence. Ainsi l'on doit écrire :



etc... La notion de valence "d'activation" interprète correctement ces formules.

Les spectres Raman qui fournissent les indications de structure ont diminué l'importance du parachor, cependant Noyes et Singh(2) l'ont encore utilisé avec succès en 1936 et ont révélé l'existence d'une covalence dans les méthyl et éthylnitrites. Le parachor moléculaire présente

(1) Samuel Sugden - The parachor and valency London 1930.

(2) Noyes et Singh - Journ. American Chem. 1936, 58, 802.

entre autres avantages celui d'être relié au volume moléculaire par une formule de S. SUGDEN ou de R. LAUTIE(1)

$$[P_m] = 0,681 T_C^{1/4} V_C^{3/4}$$

Récemment les parachors atomiques élémentaires ont été recalculés par M.R. LAUTIE(2) qui a fait la précieuse remarque suivante : En prenant pour valeur de référence celle du parachor du gaz rare correspondant à un élément de la classification périodique, on aligne les parachors réduits dans une famille d'éléments.

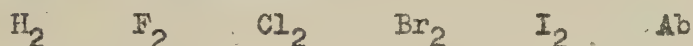
Nous avons réussi à exprimer les parachors atomiques des gaz rares par deux équations linéaires en $\log Z$.

Les 2 équations sont :

$$[P_a] = 4.6 + 40 \log Z \quad \text{elle vaut pour He, Ar, Kr}$$

$$[P_a] = - 66 + 90 \log Z \quad \text{elle vaut pour Ne, Xe et Rn}$$

Si nous associons ces deux équations à celles trouvées par R. LAUTIE, nous exprimons tous les parachors atomiques en fonction de $\log Z$, Z étant le nombre atomique du gaz rare correspondant. Considérons l'ensemble hydrogène - halogènes



R. LAUTIE calcule $Y = 0.993 X + 0.6$ (Y = parachor cherché

Nous avons obtenu $X = 4.6 + 40 \log Z$ (X = parachor gaz rare

Il vient $Y = 39.7 \log Z + 5.1$ valable pour H, Cl et Br.

Pour F, I et Ab, on a :

$$Y = - 65 + 89.1 \log Z.$$

Il est possible de relier très correctement les parachors en prenant pour variable le nombre atomique de l'élément lui-même. Ainsi:

Pour H, Cl, Br, on obtient :

$$= 31 \log Z + 17.1$$

et l'on a :

	H	Cl	Br
exp.	17.10	54.3	68.0
Calculé	17.1	55.	65.

(1) R. LAUTIE - B S C F - 1937 p. 4867

(2) R. LAUTIE - B S C F - 1937 p. 4863

On peut objecter que les nombres atomiques ne diffèrent que d'une unité avec ceux des gaz rares les logarithmes sont voisins. Mais on réussit bien avec des éléments plus éloignés. Nous calculons par exemple :

$$[P_a] = 46 \log Z - 10.5 \text{ pour Al In Tl}$$

Al	In	Tl	
40	67	78	(R. LAUTIE)
40.5	67.2	77	(Equation ci-dessous)

etc...

PARACHORS DES ALCALINS.

Puisque notre étude concerne particulièrement les métaux alcalins, nous indiquerons que les données expérimentales sont peu précises. Si la formule de R. LAUTIE reste valable pour une première approximation.

$[P_a] = 0.68 \quad T_c^{1/4} \quad V_c^{3/4}$ en l'associant avec le résultat obtenu $\frac{T_E - T_f}{T_E} = 0.68$ pour les 4 métaux. Na, K, Rb, Cs. Nous obtenons pour ce groupe de métaux.

$$\frac{\gamma^{1/4} A}{d - d_g} = \frac{T_E - T_f}{T_E} T_c^{1/4} V_c^{3/4}$$

Equation qui relie huit constantes physiques et exprime le parachor atomique en fonction des 3 températures caractéristiques du corps et du volume critique.

PARACHORS DES HALOGENES.

Le parachor est une grandeur assez complexe. Les parachors des halogènes sont bien déterminés. Ils sont en relation linéaire avec les rayons atomiques. Nous avons établi l'équation :

$[P_a] = -61 + 115 r$ ce qui permet le calcul des parachors dans la triade. Elle fournit :

Pour	Cl	Br	I
	54	68	90.9

La valeur expérimentale est 91 pour I.

Notre équation est excellente.

Le parachor est aussi en relation avec la réfraction atomique, les réfractions atomiques R pour la raie D sont en effet :

Cl	Br	et	I
5.96	8.86		13.9

Elles sont exprimées par l'équation $R = 20.6 r - 14$

On obtient directement par comparaison de P_a à R
 $[P_a] = 21 + 5,55 R$ ce qui permet de calculer $[P_a] = 88,1$ pour I au lieu de 90,9.

POINTS DE FUSION et d'EBULLITION DES CORPS SIMPLES

GENERALITES

Les travaux parus sur ces questions sont en nombre considérable. Il faut distinguer :

a) Les travaux expérimentaux.

Les auteurs s'efforcent d'obtenir les substances à l'état pur et à partir des substances supposées telles ils déterminent par une technique appropriée(1) les points de fusion et d'ébullition. Le résultat se traduit par un nombre qui se rapporte au produit utilisé, dépend des instruments et de l'expérimentateur. La précision indiquée n'est pas toujours celle obtenue; si l'on compare les nombres expérimentaux indiqués par divers auteurs, pour les métaux alcalino-terreux surtout, l'on est surpris de constater des écarts supérieurs à 100° quand la précision indiquée est notée + 2° les produits utilisés ne sont pas purs un eutectique a pu se former avec une impureté.

b) Les travaux théoriques.

Les auteurs partent d'hypothèses sur les structures du solide et du liquide et ils calculent les points de fusion et d'ébullition.

Enfin, d'autres auteurs s'efforcent de relier, par des formules empiriques, les résultats acquis qui leur paraissent les plus certains au moment où ils font leurs calculs. Le résultat de la comparaison est suivi ou non d'une hypothèse sur les structures des phases - nous ne pouvons citer que quelques-uns des innombrables travaux appartenant à l'une ou l'autre des trois catégories envisagées.

Parmi les travaux théoriques récents nous devons signaler ceux de M. BORN(2). Il est arrivé à déterminer correctement la courbe de fusion au départ de l'énergie libre d'Helmholtz pour un réseau régulier cubique.

(1) Techniques de Guntz et Brownieswski, Hackspill, Rengade, Heymoock et Lamplough.

(2) Thermodynamique des cristaux M. Born (J. Chem. Physics 1939, 7, 591 - 601)

Il remarque que l'énergie libre A est, pour un corps rigide, fonction de la température et des 6 composantes de tension homogène.

Les dérivées de A par rapport aux 6 composantes de force doivent satisfaire, si le cristal est rigide, à 3 inégalités ; ainsi un domaine de stabilité, du cristal se trouve défini dans un système p.T.

La violation de la condition $C_{44} > 0$ (1) est considérée comme conduisant au phénomène de fusion. Les 6 composantes de force exprimées en fonction de V, T permettent le calcul de l'intégrale de phase donc de A . L'équation de Debye n'est pas utilisée, le produit de toutes les fréquences étant calculé directement.

Lindemann relie la température de fusion à la fréquence maximum V_m de vibration de l'atome solide.

$$V_m = C \sqrt{\frac{T_f}{MV^{2/3}}}$$

$C_1 = 2,8 \times 10^{12}$ pour un réseau cubique à faces centrées et

$C_2 = 2,9 \times 10^{12}$ pour un réseau cubique centré, V est le volume atomique au point de fusion.

Récemment Forrer(2) a montré que les points de fusion obéissent à une loi $T = F \sqrt{N}$, loi analogue à celle des points de Curie. N est un nombre entier représentant le nombre de contacts électroniques d'un atome. Les facteurs F qui sont de 287, 301, 315, pour les points de Curie du cobalt, du fer, et du nickel se retrouvent aussi dans d'autres ferromagnétiques et se manifestent souvent dans les points de fusion (Hg, Sn, Tl, Ni, Cs, Ca, In, Pb, Sb, Sr, Fe, P, Bi) F exprimerait l'intensité des contacts, ne pourrait prendre que des valeurs discontinues et serait donné par la formule $F = F_0 + m T$, $F_0 = 301$; m est un entier et égal environ à 14?

Forrer est conduit à classer les corps en groupes devant avoir le même nombre de contacts électroniques. Les résultats de Forrer sont importants et ont l'avantage de s'appliquer à l'ensemble des métaux.

Nous avons établi et discuté des relations empiriques dans le cas des alcalins surtout dont les points de fusion, d'ébullition et les points critiques sont suffisamment bas pour être bien ou assez bien déterminés.

LES METAUX ALCALINS.

Les métaux alcalins sont tous solides à la température ordinaire. Les points de fusion vont en diminuant dans l'ordre Li — Na — K — Rb — Cs — tandis que le nombre atomique et le volume atomique augmentent.

(1) Voir L. Brillouin. Structure des solides.

(2) Forrer. Anal. Phys. T. IV - 202 - 1935

Le quotient $\frac{T_f}{V_f}$ de la température de fusion au volume atomique a la valeur 15,7 pour le sodium il n'est plus que de 4,3 pour le césium, les forces de cohésion ont diminué nettement. La phase solide présente pour ces métaux une stabilité faible, les champs extérieurs à l'atome dans le cristal diminuent, avec le rayon atomique. Nous avons montré que dans la triade de K, Rb, Cs, tout se passait comme si l'énergie de la maille cristalline pouvait s'exprimer par $U = \frac{a}{r}$, a étant une constante de famille. Le volume atomique semble donc être un facteur physique prépondérant par la distinction entre ces métaux. Au point de fusion on a sensiblement

$T_f \log V_a = \text{Cte}$, on calcule en effet

	Na	K	Rb	Cs	
$T_f \log V_a$	511	551	545	555	$V_a = \text{volume atomique}$

au point de fusion.

Le produit est constant à $\frac{1}{50}$ près dans la triade. En utilisant le nombre atomique pour caractériser chaque corps nous avons établi(1)

$$T_f = 100 \left(2,05 + \frac{1,667}{\log Z} \right)$$

L'écart observé avec le sodium paraît supérieur aux écarts expérimentaux. La constante empirique 2,05 est égal au quotient $\frac{Z}{A}$ du nombre atomique à la masse atomique du potassium, premier élément A de la triade, 1,667 est égal à $\frac{C}{c}$ qui exprime la monatomicité à l'état gazeux. On peut remarquer que les nombres expérimentaux sont, aux erreurs d'expérience près, des multiples du nombre 12, indice de coordination dans les cristaux.

	Li	Na	K	Rb	Cs
T_f	459	370	336	311	300

$12(25+13) = \underline{456}$ $12(25+6) = \underline{372}$ $12(25+3) = \underline{336}$ $12(25+1) = \underline{312}$ $12 \times 25 = \underline{300}$.

(Pour l'ensemble des métaux alcalins on aurait $T_f = 12 n$, n étant un nombre entier). On calcule très correctement par une formule unique où figure le logarithme du nombre atomique les points de fusion des trois métaux voisins K, Rb, Cs. Nous examinerons les points d'ébullition. Nous avons réussi avec des éléments de la 3ème colonne, l'équation $T_f = -651 + 640 \log Z$ permet le calcul des points de fusion de Ca, In, Tl les nombres calculés sont :

303, 430, 6, 570 au lieu de 303, 428, 576.

(1) M. Lemarchands et L. Rougeot B S C F. 1938 T.S.

POINTS D'EBULLITION

L'équation $\log p = - 52.23 \frac{A}{T} + B$ (1) fournit les pressions maxima des vapeurs des métaux alcalins dans l'intervalle commun 250°C - 350°C. Les valeurs des constantes A et B sont alors :

	Na	K	Rb	Cs
A	103.30	84.9	76	73.40
B	7.553	7.183	6.976	6.949

Les deux constantes décroissent du sodium au césium. Il serait intéressant de réussir à exprimer A et B en fonction des 2 grandeurs caractéristiques de l'atome la masse atomique et le nombre atomique. Nous n'avons trouvé aucune relation simple : on calcule bien $A \log Z = 107.80$ pour Na, 107,70 pour K mais la valeur produit passe à 118 pour Rb et 127 pour Cs. Il est préférable d'envisager la comparaison de températures donnant à $\log p$ la même valeur et par exemple de faire choix des températures normales d'ébullition. Pour ces températures $P = 1$ atmosphère et $T = T_E$. D'autre part, si on engage le métal dans une combinaison, la température d'ébullition normale du métal est liée à la température de réaction par la loi établie réesement par MM. Lemarchands et Jacob (2) et basée à la fois sur des considérations théoriques relatives à l'inertie chimique et sur les expériences des auteurs. Lors de la combinaison d'un métal dont la température d'ébullition normale est T_E avec un métalloïde, la température où la réaction s'amorce est proportionnelle à la température d'ébullition normale du corps qui tend à se former et à la température d'ébullition du métal.

$$\theta = 2.7 \times 10^{-4} = T_1 T_2$$

La connaissance des relations existant entre les températures d'ébullition des métaux ou des métaux et de leurs composés présentent un réel intérêt du point de vue chimique.

De Forcrand et I.N. Longinescu(3) ont signalé la quasi constance du rapport $\frac{T_E}{T_F}$ pour les alcalins. Nous avons montré que $\frac{T_E}{T_F} = 3.11$, nombre qui est identique au quotient des compressibilités des atomes alcalins à l'état solide et à l'état gazeux calculé par J.J. Thomson.

(1) Chiffres tirés des "International critical tables".

(2) M. Lemarchands et M. Jacob - B.S.C.F., 4ème série, t.53 p.1139 ; 1933.

(3) N. Longinescu - Essais de Chimie comparee - Presses Universitaires 1932.

Nous avons été ainsi conduits à l'équation

$$T_E = 311 \left(2.05 + \frac{1.667}{\log z} \right)$$

puis à énoncer la règle suivante :

A l'intérieur du groupe des métaux alcalins l'étendue relative de la phase liquide, sous la pression normale est constante

$$\frac{T_E - T_f}{T_E} = 0.68 \quad (1)$$

Les relations des formules ne sont jamais valables pour le métal lithium qui est sur la première ligne de la classification.

Températures critiques.

Les températures critiques seraient du sodium au césium

	Na	K	Rb	Cs
Tc	2025	1965	1867	1627

Elles varient dans le même sens que les températures de fusion et d'ébullition normale. Si l'on calcule $\frac{T_c}{T_E}$ et $\frac{T_c}{T_f}$ l'on obtient :

	Na	K	Rb	Cs
$\frac{T_c}{T_E}$	1.75	1.90	1.91	1.74
$\frac{T_c}{T_f}$	5.4	5.9	5.9	5.4

Les rapports seraient égaux 2 à 2, ils rapprocheraient Na et Ca et K et Rb. Il en est de même si l'on essaie la liaison des 3 températures caractéris-

tiques en faisant le quotient $\frac{T_E + T_f}{T_c}$ on a la suite des rapports: $\frac{T_E + T_f}{T_c}$

	Na	K	Rb	Cs
	0.75	0.69	0.69	0.75

Le quotient n'obéit donc pas à la règle énoncée en 1920 par Prudhomme

$\frac{T_E + T_f}{T_c} = \text{Cte}$ et voisin de 1 (2). Les rapports

$\frac{T_c - T_f}{T_E - T_f} = \frac{\text{étendue totale phase liquide}}{\text{étendue phase liquide sous p. normale}}$ fournissent un résultat comparable aux deux précédents.

(1) D'après les mesures de O. Ruff et Johanssen - Heycock et Lamplough p.28
(2) Prudhomme An. de chimie physique XV 1921, p.213.

Na	K	Rb	Cs
2.11	2.33	2.36	2.06

La comparaison des températures T_f , T_E , T_c semble indiquer au voisinage du point critique une parenté plus accentuée entre le premier et le dernier terme de la série.

Le fait le plus remarquable, en ce qui concerne les diverses températures envisagées, est l'étroite parenté montrée constamment par le potassium et le rubidium.

Nous avons obtenu successivement :

	$\frac{T_E}{T_f}$	$\frac{T'_E}{T'_f}$ (1 m/m Hg)	$\frac{T_c}{T_E}$	$\frac{T_c}{T_f}$	$\frac{T_E + T_f}{T_c}$	$\frac{T_c - T_f}{T_E - T_f}$
K	3.11	1.84	1.90	5.9	0.69	2.33
Rb	3.10	1.83	1.91	5.9	0.69	2.36

L'étude chimique(1) confirme bien cette étroite analogie que des considérations physiques mettent en évidence.

Les composés de rubidium sont très comparables à ceux du potassium auxquels ils sont isomorphes. Les valeurs absolues des températures caractéristiques ont leur écart le plus considérable dans le cas des températures critiques, et il est seulement de 100° - ce qui est un fait assez rare dans la classification. Dans le cas des métaux alcalins et tout particulièrement pour le potassium et le rubidium les structures internes et superficielles seraient identiques sous les divers états(2).

STABILITE RELATIVE DE LA PHASE LIQUIDE CORPS SIMPLES ET DE QUELQUES COMPOSES BINAIRES SOUS LA PRESSION NORMALE

Les métaux.

Nous avons établi que pour les 4 métaux Na, K, Rb, Cs, l'étendue relative de la phase liquide a une valeur sensiblement constante et égale à 0.68. La phase liquide se maintient pour les métaux alcalins sur un intervalle de température plus grand que la phase solide.

(1) Consulter les monographies relatives aux alcalins dues à L. Hackspill. Traité de Chimie Minérale P. Pascal Tome VI.

(2) Nous avons calculé $\alpha_s T_f = 84.10^{-3}$ pour K et Rb.

α_s = coefft de dilatation du solide - T_f = température de fusion.

Il nous a paru intéressant de rechercher la valeur de ce quotient pour l'ensemble des corps simples et de comparer les diverses valeurs calculées à partir des données récentes. Pour l'ensemble des métaux usuels, les résultats figurent dans le tableau suivant (1)

						Sn	0,80		Ca	0,80		
$\frac{T_E - T_f}{T_E}$	0,5	Li	Bi	Na	K	Rb	Cs	Tl	Pb	In	Hg	Al
		0,70	0,69	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,66	0,65	0,63	0,60
		Ag	Au	Cu								
		0,56	0,54	0,47								
$\frac{T_E - T_f}{T_E}$		Cu	Sb	Cd	Zn							
		0,47	0,47	0,43	0,42							
		Fe	Co	Ni	Gl	Mg	Mn	Cr	Mo			
		0,34	0,34	0,33	0,31	0,31	0,30	0,30	0,27			
		Mo	W	Ca	Ba	Sr						
		0,27	0,25	0,26	0,24	0,20						

En tête du tableau, avec une valeur exceptionnellement grande se place l'étain, à son côté viendrait se placer le gallium, dont le point d'ébullition n'est pas très bien déterminé, on aurait sensiblement

$$0,80 = \frac{T_E - T_f}{T_E}$$

Les alcalins arrivent ensuite tous à la file. Cependant le bismuth vient s'intercaler entre le lithium et le sodium. Le thallium vient établir la liaison avec les éléments monovalents et le plomb et le mercure. On sait qu'il y a isomorphisme entre les chlorures, chlorates, perchlorates du thallium monovalents et ceux du potassium. La maille cristalline élémentaire du chlorure de thallium est analogue à celle de Cl Cs. Le voisinage du mercure et du thallium, du mercure et du plomb, métaux de la même ligne de la classification est intéressant, dès la découverte du thallium l'analogie de ce métal avec le plomb et le mercure a été signalée. L'aluminium suit le mercure et apparaît ainsi près de son proche parent l'indium qui, lui, est rapproché du mercure et du plomb par l'état supra-conducteur (2) les températures de transition étant respectivement:

-
- (1) Les nombres qui ont à la base de nos calculs ont été empruntés le plus souvent aux "critical tables".
- (2) Tous les corps supra-conducteurs, Sn, Tl, In, la courbe de transition peut être représentée à peu près par une formule parabolique. Voir à ce sujet F. London. Une conception nouvelle de la supraconductibilité. Act.sct.Hermann. 1937, p.16.

Enfin on note une baisse notable du quotient étudié et les 3 métaux du 2° sous-groupe de la 1ère. colonne de la classification voisinent avec les valeurs très proches 0,56 et 0,54 pour l'argent et l'or, un écart sensible apparaît avec le cuivre, l'on descend à 0,47.

Dans une quatrième ligne où nous écrivons à nouveau le cuivre dont la valeur est au-dessous de 0,5 apparaissent deux métaux analogues Zinc et Cadmium.

Dans la ligne suivante, les métaux groupés présentent des parentés indiscutables. Le Fer, le manganèse, le nickel et le cobalt lorsqu'ils sont divalents ont des analogies avec Cl Mg et Cd ; c'est la série isomorphe du magnésium dont les constituants se présentent tous à la file. Enfin arrivent aux dernières places les alcalino-terreux pour lesquels la stabilité relative de la phase liquide sous la pression normale est vraiment faible. Ce tableau montre qu'à très peu d'exceptions près on rencontre d'abord des métaux monovalents ou trivalents, le quotient varie de 0,70 à 0,42, puis ensuite les métaux dont la valence est variable 2 ou 3 puis les métaux divalents.

L'étain se trouve en tête de notre classement et voisine avec la gallium, ces deux métaux se séparent ainsi nettement de tous les autres. L'étain a une constitution électronique du type 8 - 10 2 - 2 il peut être di ou tétravalent mais dans la colonne IV il se présente comme un élément ayant une allure particulière ; on ne peut pas lier la stabilité de la phase liquide à sa valence (1).

Le gallium est trivalent et un lien peut exister entre cette valence et la stabilité de la phase liquide comme le prouveront les raisonnements qui suivent. Après Ca et Sn nous trouvons en effet avec une valeur très voisine du quotient tous les métaux alcalins des métaux trivalents ou des métaux qui peuvent être monovalents. Le premier métal franchement divalent qui se présente est le cadmium qui occupe le 17ème rang.

Les métaux alcalins se trouvent réunis par une valeur commune du quotient, il est donc logique de penser que la liaison interatomique sous les deux états condensés ne fait intervenir que les électrons superficiels ; ce doit être le caractère des atomes l'électron de valence unique qui détermine la propriété (les couches intérieures étant complètes). Il permet la création d'un lien favorable à l'existence du corps sous la phase liquide. Lorsque l'atome possède deux électrons superficiels la phase liquide se rétrécit, elle perd de sa stabilité puisque nous rencontrons Ca Ba et Sr à la fin du tableau. Au contraire avec trois électrons la phase liquide reprend sa stabilité comme le prouve la position dans le classement de Al, In, Tl, etc..

(1) La liaison doit être très particulière dans le cas de l'étain liquide ; d'après Jouniaux - Bull. soc. Chim. (4) 37-67-1925 l'édifice moléculaire de l'étain sensiblement triatomique à 115°C subit quand la température s'élève une dépolymérisation progressive ; on atteindrait la monoatomicité dans le liquide vers 620°. La courbe de dilatation du liquide présente un point d'inflexion vers 630°.

L'examen des nombres du tableau précédent prouve que la valeur de ce quotient révèle les analogies chimiques et fournit une classification qui, si elle est loin de présenter l'intérêt de la classification périodique a l'avantage d'être basée sur une propriété physique simple, et de donner une idée de la grandeur relative des forces de cohésion aux états solide et liquide.

Les métalloïdes.

Voyons maintenant les métalloïdes.

On calcule :

$\frac{T_E - T_f}{T_E}$	Se	S	P	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	N ₂	I ₂
	0,48	0,44	0,43	0,40	0,30	0,26	0,20	0,18	0,15

Le quotient a dans tous les cas une valeur moindre que 0,5. Dans une famille naturelle les variations du quotient sont très amples de 0,26 pour le chlore à 0,15 pour l'iode, il n'est pas un facteur d'analogie. Nous remarquerons que les métalloïdes "oxydants" diatomiques sont classés à la file et sensiblement dans l'ordre où la propriété oxydante décroît.

Dans le cas des métaux les températures critiques très élevées sont en général mal connues - cependant nous devons rappeler que Van Laar a pu calculer la température critique à partir de la température de fusion(1) en ce qui concerne les métalloïdes ces mêmes températures sont au contraire connues, en général, avec une bonne précision. Nous avons calculé dans le cas des métalloïdes le quotient

$\frac{T_c - T_f}{T_c}$ (2) qui représente l'étendue de la phase liquide : par l'étendue totale des deux phases solide et liquide - si on substitue à T_f la température du point triple, le quotient répond alors parfaitement à sa définition - Nous obtenons :

$\frac{T_c - T_f}{T_c}$	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
	0,65	0,50	0,73	0,52	0,53	0,51

Les deux métalloïdes de la première ligne fluor et oxygène s'écartent nettement des deux autres, ce qui est en accord avec l'allure chimique de ces deux corps. Si l'on écrit les corps, dans l'ordre où le quotient décroît, on obtient un classement presque parfait de ces 6 métalloïdes oxydants F₂ O₂ Br₂ Cl₂ I₂ N₂ - inversion de Cl₂ et Br₂.

(1) J.J. Van Laar - Kon - Akad Wet Amst 1931.

(2) de Forcrand puis I.N. Longinescu ont remarqué la constance de $\frac{T_E}{T_c}$

L'amplitude des variations est assez grande. Si nous essayons

$\frac{T_C - T_E}{T_E}$ nous calculons.

$\frac{T_C - T_E}{T_E}$	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
	0,42	0,39	0,43	0,43	0,42	0,41

Les métalloïdes considérés s'écartent peu, on pourrait penser que la valeur moyenne 0,42 est liée, à la diatomicité mais si l'on calcule cette valeur pour le phosphore qui est réducteur et dont la vapeur est encore tétraatomique à la température d'ébullition on obtient encore la même valeur. Dans le cas des métalloïdes, la stabilité relative de la phase liquide de la pression normale à la pression critique est à peu près constante et de valeur moyenne 0,42.

Si nous nous limitons aux halogènes nous avons :

		Fluor	Chlore	Brome	Iode
Ex. 0° K.	T _f	40	171	266	387
	T _E	86	235	232	457
	T _C	150	417	575	585
	$\frac{T_f}{T_E}$	0,47	0,41	0,70	0,84
	$\frac{T_E}{T_C}$	0,57	0,57	0,58	0,59
$(\frac{1 - T_E}{T_C})$	$\frac{T_C - T_E}{T_C}$	0,43	0,43	0,42	0,41

Nous avons essayé de relier par une équation en log Z les températures critiques des halogènes en partant des valeurs expérimentales. L'équation :

$T_C = - 508 + 752,4 \log Z$ convient fort bien dans la triade Cl₂, Br₂, I₂ mais elle donne 166 au lieu de 150 pour le Fluor, ce qui est normal. Il s'en suit que les points d'ébullition sont voisins des températures calculées par $T_E = - 294 + 435,4 \log Z$ pour Cl₂, Br₂, I₂.

Nous ferons des calculs analogues pour les hydracides et les composés D Cl D Br D I, nous éliminons les composés du fluor qui ont une allure bien particulière.

	H Cl	D Cl	H Br	D Br	H I	D I
T _c	324	323,3	362,9	361,8	423,7	421,6
T _E	190		206,3	206,3	237,5	237,5
$\frac{T_E}{T_c}$	0,58	"	0,57	0,57	0,58	0,57
$\frac{T_c - T_E}{T_c}$	0,42	"	0,43	0,43	0,42	0,43

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les molécules
 Cl₂ Br₂ I₂ nous pouvons énoncer la règle suivante. Pour la triade
 Cl₂ Br₂ I₂ et les hydracides correspondants

$$T_c \neq 1,70 T_E$$

Les 6 hydracides présentent encore une autre propriété commune,
 si l'on fait le quotient $\frac{T_E + T_t}{T_c}$

T_t étant le point triple :

$$\text{H Br} \quad \frac{T_E + T_t}{T_c} = \frac{392,2}{361,8} = 1,08$$

$$\text{HI et DI} \quad \frac{T_E + T_t}{T_c} = \frac{459,2}{421,6} = 1,09$$

$$\text{H Cl} \quad \frac{T_E + T_t}{T_c} = \frac{348,2}{323,3} = 1,08 \quad \text{etc...}$$

Ce même rapport varie très fortement pour les molécules
 Cl₂, Br₂, I₂ - 0,97 — pour Cl₂, 1,23 pour Br₂, etc...

Pour les 6 hydracides considérés :

$$\frac{T_E + T_c}{T_c} = 1,08$$

Les valeurs du quotient $\frac{T_c - T_E}{T_c}$ rapprochent les corps simples
 formés de molécules diatomiques qui sont des métalloïdes O₂, F₂, N₂, etc...
 des hydracides dont HCl, HBr, HI et D Cl, D Br, DI.

Les liaisons intermoléculaires dans les phases liquide et gazeuse doivent être de même nature pour ces molécules diatomiques.

La température critique absolue est toujours inférieure à la somme des températures d'ébullition et de fusion et vaut à peu près les 9/10 de cette somme.

Il paraît naturel de chercher la valeur du même quotient pour les gaz qui possèdent le même nombre d'électrons planétaires que les hydracides.

Nous calculons :

$\frac{T_E + T_f}{T_c}$	Ne	Ar	K	Xe	Rn
	1.15	1.13	1.07	1.03	1.09

Le rapport décroît régulièrement du néon au xénon. La variation est assez importante mais elle se produit, si l'on excepte l'hélium, autour d'une valeur moyenne égale à celle obtenue pour les hydracides, soit 1,08.

Les températures critiques du Krypton, du xénon et du radon s'alignent dans un graphique T_c , $\log Z$.

L'équation $T_c = - 478 + 444 \log Z$ fournit à 1°C près les températures critiques. Signalons ici que les pressions critiques pour les 4 corps, Argon, Krypton, Xénon et Radon sont données par :

$$P_c = 21.75 + 21 \log Z$$

Les constantes de l'équation sont obtenues à partir des valeurs expérimentales 48 et 54,3 de l'Argon et du Krypton et on calcule 58 pour le Xénon, la valeur observée étant 58,2, 62,3 pour le Radon, la valeur observée étant 62,4.

Les halogénures. - Nous considérons les halogénures des métaux analogues

K, Rb, Cs en nous limitant aux combinaisons obtenues avec les halogènes de la triade. Leur constitution est relativement simple, on sait que l'étude aux Rayons X a permis d'établir que les particules placées aux mailles du réseau cristallin cubique ne sont ni des molécules ni des atomes mais des ions. Les liaisons entre les particules constitutives sont bien électrostatiques. Ils se présentent à la température ordinaire à l'état solide et leur constitution rappelle plutôt celle des métaux. Cependant ils sont isolants et ne manifestent la conductibilité qu'à l'état fondu(2).

- (1) La liaison des atomes dans la molécule et non dans la phase est caractérisée par le nombre de Mecke qui est voisin de 39 électrons-volts pour les molécules d'halogène et de 24 pour les hydracides.
- (2) E. DARMOIS - Leçons sur la conductibilité des électrolytes. C'est le travail d'arrachement d'une charge électrique qui, d'une manière générale détermine la nature des porteurs de courant: électrons ou ions électrolytiques. Pohl et ses élèves ont montré que le déplacement des atomes alcalins libres se ramenait au déplacement d'électrons libres.

Nous calculerons le quotient $\frac{T_E - T_f}{T_E}$ pour les halogénures.

$\frac{T_E - T_f}{T_E}$	Cl K 0,40	Cl Rb 0,43	Cl Cs 0,42
	Br K 0,42	Br Rb 0,41	Br Cs 0,43
	I K 0,40	I Rb 0,42	I Cs 0,42

Il se maintient autour de la valeur 0,42 qui est précisément la valeur commune aux halogènes et hydracides pour le quotient $\frac{T_c - T_E}{T_E}$

Le rapport $\frac{T_E}{T_c}$ de la température d'ébullition à la température critique d'un halogène ou d'un hydracide, F₂ et HF exceptés, est sensiblement constant et égal à 0,58. Il est voisin du rapport $\frac{T_E}{T_f}$ de la température d'ébullition normale à la température de fusion des halogénures alcalins.

Les valeurs absolues des points d'ébullition vont en décroissant dans un halogénure alcalin par exemple quand on passe du chlorure à l'iode, l'écart est faible 80° seulement de Cl Rb à I Rb. La règle de Trouton $\frac{L_v}{T_E} = \text{Cte}$ montre que les chaleurs de vaporisation moléculaire de ces composés seront très voisines donc que les champs créés par les molécules ionisées seront du même ordre de grandeur. D'ailleurs le calcul des énergies de réseaux confirment ces indications on a obtenu par exemple pour K I 149, kilocalories et pour Cs I 141 kilocalories.

La volatilité est liée à l'énergie de réseau et la parenté des métaux alcalins d'une part, des halogènes d'autre part se traduit par des variations faibles et régulières des diverses propriétés des halogénures alcalins.

Les halogénures à molécules covalentes ont des points d'ébullition plus bas et d'après la règle de Trouton des chaleurs moléculaires de vaporisation L_v plus faibles que les halogénures à molécules ionisées à cause des champs moins importants.(1)

Le classement des températures d'ébullition des chlorures par valeurs décroissantes fournit le tableau : T_E en 0°C

(1) Les réseaux ioniques des halogènes de Cs ne sont cependant pas du même type que ceux des halogénures de Na K Rb.

Ag Cl	Na Cl	K Cl	Mg Cl ₂	Rb Cl	Cu Cl
1554°	1442°	1416°	1412°	1388°	1367°
C _s Cl	Cd Cl ₂	Pb Cl ₂	Zn Cl ₂	Bi Cl ₃	Hg Cl ₂
1289°	964°	954°	730°	447°	302°
Sb Cl ₃	Al Cl ₃	P Cl ₅	As Cl ₃	Sn Cl ₄	S Cl ₂
220°	183°	162°	122°	114°	59°

qui montre que les points d'ébullition les plus bas correspondent aux composés covalents. La variation des températures d'ébullition dans un halogénure métallique, par substitution d'un halogène à un autre dans la molécule semble moins régulière. Ainsi pour les halogénures d'Al et on observe

Al F ₃	Al Cl ₃	Al Br ₃	Al I ₃
800°	183°	260°	350°

Le passage du fluor au chlore dont les caractères électronégatifs apparaissent, en général, comme voisins, a apporté cependant une perturbation considérable dans la liaison des molécules.

Chapitre IV

CONDUCTIBILITE ELECTRIQUE DES METAUX

Aperçu sur les théories électroniques.

De nombreux auteurs ont entrepris des travaux théoriques sur cette question importante et ardue. Drude et Riecke, Lorentz, Debye, Lindemann, Thomson, Bridgman, etc....

La première théorie en date est celle de Drude (1900). En Avril 1904 des physiciens éminents dont Kamerling Onnes, Debye, Richardson, se sont réunis à l'occasion du 4ème congrès de Physique et les travaux réunis en un ouvrage spécial(1) comportent l'exposé des théories émises jusqu'à cette date sur la question de la conductibilité. Nous fournirons quelques indications très sommaires sur la théorie de Drude : Dans le métal existe un équilibre entre atomes, ions, électrons. Drude suppose que l'effet des chocs assure l'équipartition moyenne de l'énergie cinétique entre toutes les particules. L'application d'une différence de potentiel entre deux points du métal superpose au mouvement désordonné des électrons une translation dont on exprime aisément la vitesse moyenne. La conductibilité est exprimée à la température T par :

$$\sigma = \frac{n e^2 l v}{4 \alpha T} \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{4 \alpha T}{n e^2 l v}$$

n est le nombre d'électrons par cm³

l le libre parcours moyen

v est défini par $\frac{1}{2} m v^2 = \alpha T$; c'est la vitesse moyenne des électrons, d'où :

$$\rho = \frac{2 \sqrt{2 \alpha m} \sqrt{T}}{n e^2 l}$$

La théorie de Drude prête à des critiques. Elle assimile les électrons circulant dans les espaces interatomiques aux molécules d'un gaz dont le parcours est entièrement libre dans l'intervalle d'un choc, mais l'explication des propriétés optiques des métaux exige que le nombre des électrons libres soit comparable à celui des atomes. La valeur de la résistivité ne fixant que le produit n l deux types de théories ont pris naissance pour expliquer les variations de la résistivité. Les premières envisagent la variation du nombre d'électrons libres suivant des lois

(1) Rapports et discussions du quatrième Congrès Solvay (1904).
Conductibilité électrique des métaux. Gauthier-Villars 1927.

analogues à celles de la dissociation chimique. Les autres attribuent le rôle principal à la variation du libre parcours. Il faut faire de nouvelles hypothèses pour évaluer ce parcours. En 1922, J.-J. Thomson fait intervenir des chaînes d'électrons libres se mouvant parallèlement à elles-mêmes à travers le réseau atomique.

Bridgman et Hall envisagent le passage des électrons d'un atome à un autre par raccordement tangentiel des trajectoires ; la superconductibilité est interprétée très simplement(1). En 1928 A. Sommerfeld applique la nouvelle statistique de Fermi à la conductibilité. On démontre que le gaz électronique est en complète dégénérescence dès la température ordinaire en raison de la très faible masse des électrons. Les électrons de l'unité de volume ne présentent plus la loi de distribution symétrique. Le calcul a été fait par Lorentz(2). Sommerfeld a ainsi trouvé comme résultat de ses calculs :

Cas du gaz en absolue dégénérescence :

$$\sigma = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{4h} \left(\frac{3}{4} \frac{n}{\pi} \right)^{2/3}$$

h est la constante des quanta.

Sommerfeld explique avec sa nouvelle statistique la loi de Wiedmann et Franz, les effets Peltier, Hall, Richardson, etc...

En France M. Brillouin(4) s'est particulièrement préoccupé du problème de la conductibilité et lui a fait faire de notables progrès en utilisant la statistique et les ondes de de Broglie. Il établit en particulier que parmi les métaux, seuls les métaux alcalins, ne présentent pas les réflexions sélectives de Bragg pour leurs électrons libres, ce qui simplifie le mécanisme de conductibilité.

Nous nous sommes proposé d'établir une formule convenant bien à K Rb et Cs dans un certain intervalle de température, formule devant fournir un ordre de grandeur par Na.

Nous avons calculé le sens de la variation de la résistivité dans le premier sous-groupe principal en partant des conceptions actuelles et trouvé l'ordre de grandeur de la variation d'un métal alcalin au suivant, ce qui nous a permis de faire deux hypothèses que nos calculs ont bien vérifiées.

-
- 1) Une théorie macroscopique de la conductibilité est exposée par L. London. Une conception nouvelle de la supraconductibilité. Act. sci. n° 458. Hermann 1937.
 - 2) Lorentz.- Theory of electrons 1909.
 - 3) Zeitschrift fur Physik. 1er fasc. 1928.
 - 4) L. Brillouin.- Journal de Physique et le Radium. 4, 360; 1933.
Les électrons dans les métaux : Conductibilité électrique et thermique des métaux. Act. Scient. Hermann Paris 1933. Fasc. 88 et 89.

CALCUL DE ρ_t POUR Na, K, Rb, Cs.

Les vues actuelles sur la conductibilité électrique des corps solides amènent à envisager six types de conducteurs. Si on s'en tient aux corps simples l'on a guère à considérer que trois types. Les métaux dans lesquels existeraient un nombre d'électrons de conductibilité égal au nombre total des électrons de valence. La conductivité spécifique est de l'ordre de 10^5 mohs ; les semi-conducteurs dont les électrons de valence deviennent des électrons de conductibilité sous l'action de l'agitation thermique. Leur conductivité est de l'ordre de 10^{-10} ohms et les isolants qui deviennent des conducteurs électroniques sous l'action de la lumière.

La conductibilité électronique qui est celle des métaux est caractérisée par la loi d'Ohm, la loi des chaînes de conducteurs de lère espèce et l'effet Hall, etc... Soit un réseau formé de N atomes d'une espèce unique; il constitue au point de vue électrique un champ périodique à 3 directions. Les N niveaux énergétiques qui correspondent à l'atome isolé sont en raison de l'état condensé, écartés les uns des autres pour constituer une bande dans laquelle ils sont répartis d'une manière pratiquement continue en raison de la grandeur du nombre N. Les niveaux intérieurs sont très peu modifiés et ne donnent que des bandes extrêmement étroites; mais les niveaux offerts aux électrons superficiels sont établis en bandes dont la largeur est de l'ordre du 10^2 de volt ou du volt, avec une tendance à l'empiètement. Sur N niveaux du cristal peuvent se répartir 2 N électrons, 2 électrons par niveau en raison des spins. Si l'atome de l'édifice cristallin n'a qu'un électron de valence par atome ce qui est le cas des métaux du groupe I, les N niveaux ne sont occupés que par N électrons, la moitié des places est disponible. Le modèle ainsi réalisé est un métal dans lequel tous les électrons de valence participeront aux conductibilités électrique et thermique. La répartition indiquée correspondant à l'E P minima ne peut être réalisée qu'au zéro absolu. Si le nombre des électrons extérieurs d'un élément est exactement le double des niveaux de la zone énergétique dans laquelle ils sont placés on aurait le modèle d'un isolant les niveaux étant occupés par un nombre correspondant de paires d'électrons(1). Nous retiendrons que les alcalins doivent être bons conducteurs.

(1) La discussion complète de cette question est entreprise dans les ouvrages suivants :

A.H. Wilson - The electrical properties of semi-conductors and insulators. Réunion inter. de Chimie Phys. Paris 1933
Act. Scient. Hermann n° 82.

A.F. Joffé - Conductibilité électrique des isolants solides et des semi-conducteurs. Réunion Int. de Chimie Phys. Paris 1933 Act. Scient. Hermann n° 87

Dans les métaux alcalins, tous les électrons de valence prennent part à la conductibilité à toutes les températures. C'est la longueur l du parcours qui varie, elle est inversement proportionnelle à la température absolue. Nous avons affaire à un cristal homogène dans lequel les ondes électriques ne sont dispersées que par les fluctuations thermiques.

Pour 1 atome gramme nous avons N électrons, par cm^3 nous en aurons (1) $\frac{N}{V_a} = n_1$, N étant le nombre d'Avogadro, V_a le volume atomique.

Nous ferons un calcul approché de l pour comprendre le sens de la variation de K à Cs . Nous utiliserons une image inexacte celle de l'électron qui en raison de son mouvement se heurte à un atome. Nous supposons les atomes immobiles aux noeuds du réseau ce qui revient à négliger la vitesse de leur mouvement devant celle des électrons et nous négligerons aussi le diamètre de l'électron devant celui de l'atome; on sait qu'il est en moyenne 10^{-5} fois plus petit. Cet ensemble d'hypothèses simplificatrices doit nous conduire à un ordre de grandeur pour l .

$$\text{Nous aurons (2) } l = \frac{1}{\pi n_1} \quad (1) \quad n_1 = \frac{N}{V_a}$$

$$\text{D'après (1) } - l = \frac{1}{\pi r^2 \frac{N}{V_a}} = \frac{V_a}{\pi r^2 N} \quad (3)$$

$$\text{Nous avons : } 2r = \left(\frac{\sqrt{2}}{N}\right)^{1/3} V_a^{1/3} \quad (4) \quad r = k V_a^{1/3}$$

k étant une constante. En portant dans (3)

$$(5) \quad l = V_a^{1/3} \times C^{te}$$

Dans la théorie de Sommerfeld $\sigma = C^{te} \times n^{2/3} l$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad \text{varie comme} \quad \frac{1}{n^{2/3} l} \quad \text{soit comme} \quad \frac{1}{\left(\frac{N}{V_a}\right)^{1/3} V_a^{1/3}}$$

mais N est une constante, la variation est proportionnelle à $V_a^{1/3}$

$$\rho = V_a^{1/3} \times C^{te}$$

Les volumes atomiques sont respectivement $\text{K} : 45$, $\text{Rb} : 56$, $\text{Cs} : 71$, à une température T les résistances croissent dans l'ordre K , Rb , Cs , mais $l' = \frac{1}{T}$ ou $l = l' T$; si on veut comparer les résistivités, il faut considérer les métaux dans les mêmes conditions, par exemple au voisinage de T_f , avec nos approximations les résistivités devraient alors varier comme $\frac{V_a^{1/3}}{T_f}$. Le calcul de $\frac{V_a^{1/3}}{T_f}$, V_a étant le volume atomique au

point de fusion, montre que ce quotient varie sensiblement comme $Z T_f^2$ -
Z étant le nombre atomique du métal.

Nous avons donc admis :

1°) Que les métaux devaient être comparés à des températures correspondantes définies par $\Theta = \frac{T}{T_f}$

2°) Que les résistivités étaient alors proportionnelles à $Z T_f^2$

Ces deux hypothèses nous ont conduit à une formule qui permet le calcul correct des résistivités des métaux K, Rb, Cs et avec une légère modification de Ba ; cela dans un intervalle de température qui va de - 80°C au point de fusion du métal.

Les mesures.

Les mesures sur les métaux alcalins ont été faites au début par Becquerel(1), Lamy(2), Mathiessen(3), Lohr(4), Bernini(5), Eckard et Graefe(6). Il faut arriver aux mesures de Guntz et Browniewski(7) qui opèrent sur des métaux soumis à une purification soignée et par une méthode de pont, pour que les résultats soient convenables. Les métaux sont introduits dans des tubes sous pression d'argon, ils sont exempts d'oxydes. Les résultats des mesures sont exprimés dans 5 formules de la forme.

$$\rho_t = (2 T_f + T) \times C^{te}$$

T_f est la température de fusion du métal,

T la température absolue.

Les mesures les meilleures semblent être celles d'Hackspill(8), il utilise des tubes de 8 à 12 m/m de diamètre assez courts et calcule ρ_t à partir des résultats obtenus avec chacun des tubes numérotés 1, 2, 3, 4, etc... le remplissage(1) a été fait dans le vide de Crookes. Plus récemment Northrup, puis J.M. Lennan et G. Niven(2) ont réalisé des mesures qui ont confirmé dans leur ensemble les résultats d'Hackspill. Nous sommes donc en présence d'une série de nombres qui ne peuvent pas être fournis par les formules de Guntz et Browniewski et qui offrent une sérieuse garantie. A partir de ces nombres, nous avons montré que la résistivité des 3 métaux de la triade K, Rb, Cs peut s'exprimer par une formule unique

(1) Becquerel - Ann. Chim. Phys. (2) 1826, 32, 420.

(2) Lamy - C.R. 1856, 43, 695.

(3) Mathiessen - Phil. Mag. (4), 1856, 12, 199.

(4) Lohr - Wiener Ber. Nat. Mat. Kl. 1905, 113, 911.

(5) Bernini - Phys. Z. 1904. 5. 241.406. - 1904. 6. 9. 58.

(6) Eckard et Graefe - Z. anorg. Chim. 1900. 23. 378.

(7) Guntz et Browniewski - J. Chim. Phys. 1913 p. 689.

(8) Hackspill - Thèse. Paris 1907 p. 50

Tableau des résistivités des métaux : K, Rb, Cs et Na

Température t° C	-193	-191	-190	-180	-82	-78	-75,5	0	16	17	18	19	20	20,7	23	27	30	35	55
mesuré	1,6			4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x	4,0 _x
K ρ_t																			
calculé																			
mesuré	2,30 _x	2,5(5)		5,3(5)		11,6(5)		11,6(5)		11,9(2)	12,0(5)	12,3(4)	12,8(5)	12,9(1)	13,1	13,4			
Rb ρ_t																			
calculé																			
mesuré	4,8(3)			11,5(2)	18(2)					19,2									
Cs ρ_t																			
calculé																			
mesuré	1,0(3)			2,8(3)	4,5(2)	4,2(3)	4,3 _x			4,5(1)	4,9(2)	4,6(3)							
Na ρ_t																			
calculé																			
On substitue Z à Z																			

Remarque pour la lecture du tableau

Les nombres suivis d'un entier placé entre parenthèses sont dus à M. Hackspill l'entier indique le numéro du tube en expérience.

Les nombres suivis d'une croix sont ceux trouvés par JM Lennan et C. Niven

L'examen du tableau montre que les nombres calculés par notre formule unique semi empirique cadrent avec les résultats expérimentaux les plus récents.

Les écarts ne sont supérieurs aux résultats expérimentaux qu'avec le coesium.

valable dans un intervalle de température de l'ordre de 150° comptés à partir du point de fusion du métal et en dessous de ce point. Cette formule est :

$$\rho_T = 2 \frac{C}{e} Z T_f^2 \theta \left(1 + \frac{\theta}{2}\right) 10^{-6}$$

θ est égal à $\frac{T}{T_f}$ quotient de la température absolue considérée à la température absolue de fusion. Z est le nombre atomique du métal étudié. Nous avons dressé un tableau des résistivités de Na, K, Rb, Cs. Il faut substituer $Z + 1$ à Z pour le calcul de la résistivité de Na.

Les résultats calculés à partir de la formule sont en excellent accord avec ceux observés par Hackspill et D.M. Lennan.

Si dans notre formule empirique,

nous faisons $\theta = 1$ $T = T_f$

La nouvelle théorie conduit à

$$n^{2/3} l Z T_f^2 = \text{Cte}$$

Le libre parcours moyen l des électrons peut être évalué par des méthodes de mécanique ondulatoire(1) notre formule en permet le calcul exact pour les 4 métaux Na, K, Rb, Cs.

Conductibilité thermique-

Entre les deux conductibilités électrique et calorifique κ et K et aux températures usuelles qui sont précisément celles envisagées dans notre étude existe la relation connue sous le nom de loi de Wiedmann et Franz $\frac{K}{\kappa T}$ est pratiquement constant.

La nouvelle théorie appliquée par Sommerfeld conduit à :

$$(1) \quad \frac{K}{\kappa T} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} \quad \text{d'où} \quad K = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} T \quad (2)$$

Les nombres expérimentaux fournissent en moyenne $3,3 \frac{k^2}{e^2}$. La nouvelle théorie est bien vérifiée, notre formule permet le calcul en tenant compte de (2) des conductibilités thermiques des alcalins.

(1) Brillouin. Les statistiques quantiques et leurs applications (Presses Universitaires, Paris 1930).

Chapitre V

ENERGIES D'ACTIVATION ET D'IONISATION

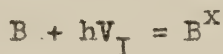
ENERGIES D'ACTIVATION.

L'étude des spectres permet la connaissance de l'état stable d'un atome à une température suffisamment basse.

Le premier état d'activation d'un atome correspond à une première raie, appelée raie de résonance. Soit W_I l'énergie qui correspond à l'état minimum d'activation, W_0 celle qui correspond à l'état normal. La relation des quanta fournit l'énergie d'activation

$$E = W_I - W_0 = h\nu_I$$

Si deux atomes A et B réagissent on admet les réactions intermédiaires :



L'apport de l'énergie $E = h\nu_I$ au système peut être réalisée par les chocs interatomiques le nombre des chocs efficaces étant fourni par une expression de la forme :

$$K.e^{-\frac{E}{RT}}$$

soit par un rayonnement, soit par des actions diverses : catalyse, chocs électroniques, etc...

Les énergies d'activation exprimées par exemple en nombre d'ondes $\frac{1}{\lambda}$ en cm^{-1} et dans le vide montrent une variation régulière dans chaque groupe de la classification. La valeur de cette énergie donne une mesure de la stabilité des éléments pour la couche électronique par suite pour les réactions chimiques. A partir de cette énergie, l'on peut donc faire un classement des éléments, qui doit cadrer avec les propriétés chimiques connues, des corps simples(1) surtout en ce qui concerne les métaux qui sont en général monoatomiques.

(1) Voir P. Pascal - Chimie Minérale.

Le classement est le suivant : La valeur numérique indique la valeur en cm^{-1} de la raie de résonance.

Cs	11.178	In	22.160
Rb	12.579	Ca	23.936
Ba	12.637	Al	25.236
K	12.985	Ag	30.631
Sr	14.504	Cu	30.784
Li	14.904	Cd	30.657
Ca	15.210	Zn	32.502
Na	16.956	Sn	34.914
Tl	18.685	Ge	37.702
Mg	21.871	Hg	39.013

Les caractères chimiques varient dans la classification suivant des règles indiquées par les chimistes et qui sont les suivantes : "Le caractère métallique des éléments croît lorsqu'on descend dans chaque groupe pour les corps réducteurs, tandis que le pouvoir réducteur décroît"; il décroît quand on se déplace de droite à gauche. Il en résulte que le rubidium et le baryum qui occupent les lignes 5 et 6 et les colonnes 1 et 2 doivent avoir des propriétés voisines ils sont bien rapprochés dans notre tableau, il en est de même pour K et Sr, aussi Sr et Li, ces deux éléments qui ne sont pas voisins ont une ressemblance telle que les chaleurs de formation des fluorures, oxydes, chlorures, bromures, etc... présentent des écarts qui sont de l'ordre de grandeur des écarts expérimentaux.

	<u>Fluorures</u>	<u>Oxydes</u>	<u>Chlorures</u>	<u>Bromures</u>	<u>Iodures</u>
2 Li	239.96	142.80	194.08	174.12	142.50
Sr	239.2	141.8	195.66	176.50	147.50

Cette classification les fait heureusement voisiner. Le caractère métallique du sodium devrait le faire apparaître un peu plus tôt, mais il est bien rapproché du calcium qui occupe la colonne suivante et on trouve une ligne en-dessous.

Le thallium vient à sa place étant donné l'allure de Tl OH qui est une base forte soluble dans l'eau et la propriété du Thallium de donner des aluns comme K Rb Cs Na.

Les métaux sont en général bien classés par caractère métallique décroissant, lorsque croissent les valeurs de l'énergie d'activation, tant que cette valeur exprimée en cm^{-1} reste inférieure à 20.000. Les hydroxydes ont un caractère nettement basique; à partir de cette valeur on rencontre l'Indium, le Gallium et l'Aluminium dont les hydroxydes sont solubles dans les alcalis, ce sont les termes de transition, s'il est intéressant de trouver l'argent au voisinage du cuivre, on sait néanmoins que l'hy-

droxyde d'argent est toujours basique, insoluble dans Na OH et KOH, cependant il entre comme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans la constitution de cations complexes avec NH_3 .

La classification thermo-chimique proposée par M. LEMARCHANDS(1) est en général en accord avec celle-ci. Pour le chimiste elle fournit un classement des métaux meilleur que la classification thermochimique basée seulement sur la chaleur de formation des oxydes qui amène par exemple le silicium et le bore au voisinage du potassium.

ENERGIES D'IONISATION - GENERALITES.

Nous venons de voir l'intérêt d'un classement des corps basé sur la variation de l'énergie de résonance, mais une autre grandeur physique doit intervenir dans les réactions chimiques qui réalisent des transferts d'électrons d'un atome à l'autre, ou des modifications dans les trajectoires électroniques, c'est l'énergie d'ionisation. Léon BLOCH(2) définit cette grandeur comme égale, à la différence de potentiel que doit surmonter un électron primitivement au repos pour acquérir l'énergie suffisante à l'ionisation par choc des atomes d'un gaz, on sait que les réactions chimiques se produisent dans la phase gazeuse et il est légitime de supposer que l'énergie mise en oeuvre au cours d'une réaction chimique qui ne réalise pas une ionisation d'un atome est une fraction plus ou moins considérable de l'énergie nécessaire à l'enlèvement d'un ou plusieurs des électrons de valence.

L'énergie d'ionisation fournit une mesure de la stabilité de l'atome à l'état normal. Les physiciens ont réussi à déterminer l'énergie d'une ionisation multiple par l'étude des spectres des ions et par la méthode des chocs électroniques avec analyse au moyen du spectrographe de masses. Les théories quantiques permettent le calcul des valeurs énergétiques à partir des longueurs d'onde limites des séries spectrales et l'accord est bon entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. L'énergie est généralement exprimée en volts-électrons, rappelons que 1 volt-électron = 23.070 cal. gr = $1,59 \times 10^{-12}$ ergs/atome.

LES MESURES DE L'ENERGIE D'IONISATION.

La méthode mise en oeuvre est dite du choc électronique. Elle fut découverte en 1913 par Franck et Hertz. Depuis elle fut appliquée par de très nombreux physiciens dont G. Déjardin(3), W. Hanle(4), J. Savard(5) etc...

Récemment R. Bernard(6) utilisant la méthode de choc électronique pour des recherches sur les conditions d'excitation de la molécule

-
- (1) Lemarchands - La Chimie raisonnée. Centre de Documentation universitaire, Paris 5e - Fascicule I p.37
 - (2) L. Bloch - Ionisation et résonance des gaz 1925, p.7
 - (3) G. Déjardin - Excitation des gaz monoatomiques. Ann.de Phys.(10)2(1924)
 - (4) W. Hanle - Zeit.f. Phys. 56 (1929) 94 - 113.
 - (5) J. Savard - Journ. Phys. (7) -6- (1935)
 - (6) R. Bernard - Thèse n° 2759 Paris (1939).

d'azote, a opéré ainsi : le gaz à étudier est placé dans un tube sous une faible pression de l'ordre de $\frac{1}{1.000e}$ de m/m de mercure. Le faisceau d'électrons est un faisceau dirigé à peu près rigoureusement monocinétique grâce à l'emploi de 4 électrodes et d'une cage de Faraday destinée à éliminer l'influence des charges qui apparaissent sur les parois de verre des tubes.

Le tube en expérience subit un étalonnage préalable par détermination expérimentale de potentiels critiques bien connus; potentiels d'ionisation du mercure et des gaz monoatomiques. Les valeurs adoptées sont les suivantes :

Hg	Xe	Kr	A	Ne	He	
10,39	12,1	13,9	15,7	21,5	24,5	V

La formation d'ions se traduit par un changement brusque dans la pente des courbes qui représentent l'intensité du courant anodique en fonction du potentiel accélérateur. La critique des mesures montre que les potentiels sont déterminés à 0,05 V près. Les mesures faites par divers auteurs ne comportent pas toujours une approximation aussi bonne, mais dans l'ensemble des énergies d'ionisation sont actuellement mesurées dans des conditions telles que la précision est supérieure à 1/10e de volt. nous pouvons donc nous servir des données expérimentales récentes pour établir des relations numériques avec quelque certitude.

COMPARAISON DES RESULTATS.

Si nous considérons l'énergie nécessaire pour enlever un électron, nous remarquons que cette énergie d'ionisation est minimum pour les éléments de la 1ère colonne de la classification et augmente jusqu'aux gaz rares. Les valeurs dans la première ligne sont :

Eléments	He	Li	Gl	B	C	N	O	F	Ne
Energie d'ionisation pour le 1er électron.		5.37	9,3	8,3	11,2	14,5	13,6	18,6	21,5

Si nous appelons stabilité relative s le quotient de l'énergie d'ionisation d'un élément à l'énergie d'ionisation du néon, pour lequel l'enlèvement d'un électron se fait en présence des 7 autres sur une couche L complète, nous calculons :

$$s = 0,52 \text{ pour le carbone}$$

Pour le Bore 0,38 - pour l'azote 0,67, les variations d'énergie sont à peu près symétriques par rapport au carbone.

$$E(N) = E(C) + 3,3 \quad E(B) = E(C) - 2,9$$

Pour les éléments à valence paire Gl et O, on note : pour Gl une valeur importante la stabilité s'est notablement accrue par la présence du doublet, mais il se manifeste un fléchissement pour l'oxygène, les valeurs restant grossièrement symétriques par rapport à celle de C.

$$E_{G(O)} = E_{(C)} + 2.4 \quad E_{Gl} = E_C - 1.9$$

De même :

$$E_{(F)} = E_{(C)} + 7.4 \quad E_{Li} = E_C - 5.9$$

Les propriétés métalliques décroissent sur une même ligne de la classification de droite à gauche, dont sensiblement dans l'ordre inverse des énergies d'ionisation du premier électron. Pour obtenir une bonne comparaison des éléments, il faut tenir compte de leur valence. Par exemple pour le Calcium qui marque une tendance à donner l'ion Ca^{++} qui existe dans les réseaux, l'enlèvement du 1er électron exige 6.1 volts, l'enlèvement du second électron 11.8 volts. L'enlèvement des deux électrons exigerait $6.1 + 11.8 = 17.9$ volts. Si nous voulons comparer Ca à Na nous devons comparer les énergies correspondant au même nombre d'électrons dont $5.1 \text{ à } 8.95 = \frac{17.9}{2}$. Les réactions chimiques, comme nous l'avons déjà indiqué, ne correspondent pas en général à une ionisation des atomes en réaction, cependant elles aboutissent toujours à une modification plus ou moins profonde portant sur l'ensemble des électrons de valence. Nous pensons donc qu'une classification basée sur l'énergie d'ionisation doit amener un groupement assez juste des corps simples et cadrer avec leur allure chimique. Ce classement sera excellent si l'on ne compare que des éléments de même valence. Nous avons obtenu la classification suivante :

<u>Monovalents</u>		<u>Divalents</u>		<u>Trivalents</u>		<u>Tétravalents</u>	
Cs	3,9	Ba	7,2	Sc	14,7	Ti	22,8
Rb	4,16	Sr	8,35	Al	17,6	Sn ^{IV}	23
K	4,3	Ca	8,89	Ga	19	Pb ^{IV}	29,6
Na	5,1	Sn ^{II}	10,9	-----			
Li	5,37	Pb ^{II}	11,2	(métalloïde)			
Ag	7,5	Mg	11,3	B	26,7	C	38,8
Cu ^I	7,7	Mn ^{II}	11,6				
Au ^I	9,2	Fe ^{II}	12,16				
Hg ^I	10,4	Co ^{II}	12,8				
		Cd	12,8				
		Cu ^{II}	15,2				
		Zn	13,6				

Si l'on tient compte de la valence, la classification obtenue peut être considérée comme excellente et correspondant tout à fait à l'idée que les chimistes ont de l'allure présentée au fur et à mesure que le caractère métallique décroît. Dans le cas des métaux alcalins, elles varient dans le même sens que le caractère réducteur?

Eléments	Energie réductrice M^2O	Energie d'ionisation	Energie métallique (calculs de Mr. LEMARCHANDS)
Li	143.0	5.37	+ 51
Na	100.7	5.1	+ 96
K	86.8	4.3	+121
Rb	83.5	4.1	+126
Cs	82.7	3.9	+127

La subdivision en 2 sous-groupes dont l'un comprend le lithium et le sodium, et l'autre le potassium, le rubidium et le césium est bien suggérée par l'écart accru des énergies quand on passe du potassium au sodium de 0,2 volt, il vient à 0.8 volt. - Après un saut de 2,2 volts, on passe à l'argent, or l'oxyde d'argent est une base forte qui donne avec les acides des sels neutres, d'autre part l'argent agit toujours comme monovalent et se rapproche ainsi davantage du groupe principal; il en est de même des oxydes cuivreux et aureux. Les combinaisons du cuivre et de l'or où ces éléments sont monovalents, se rapprochent toujours beaucoup des combinaisons correspondantes de l'argent et aussi de celles du mercure à l'état mercurieux. Les analogies chimiques du cuivre et du mercure sont assez marquées. Le classement est donc parfait. Rappelons-le:

Eléments	Energie d'ionisation	Energie métallique (calculs de Mr. LEMARCHANDS)
Ag	7.5	+ 55.6
Cu ^I	7.7	+ 24.6
Au ^I	9.2	—
Hg ^I	10.4	+ 31.8

Dans le cas des métaux divalents, le classement paraît aussi très convenable ainsi pour les alcalins terreux nous avons :

Eléments	Energie d'ionisation	Energie métallique
Ba	7.2	+ 71.6
Sr	8.35	+ 55.8
Ca	8.89	+ 38.5

On trouve à la file les métaux de la série magnésienne.

Les corps des 3° et 4° colonnes qui présentent des caractères métalliques se présentent bien avec des énergies d'ionisation plus faibles que les corps métalloïdes.

CONCLUSION.

Une classification linéaire qui serait avantageuse au point de vue de l'enseignement serait encore intéressante. La valence du métal dont on sait l'importance pour les propriétés des sels et les relations d'isomorphisme s'y traduit par le fait qu'on considère l'enlèvement de 1, 2, 3 ou 4 électrons et l'on y trouve une énergie d'ionisation qui croît pour un même métal avec la valence, ce qui confirme la relation avec le caractère métallique qui décroît pour un même corps quand sa valence augmente, mais l'ordre dans lequel apparaîtrait les métaux, ne serait pas tout à fait conforme à l'importance du caractère métallique ainsi Ba apparaîtrait après Li. De même que la classification récemment établie par Mr. LEMARCHANDS, celle-ci a l'avantage de faire correspondre à chaque corps un nombre; d'autre part, elle est en relation avec une propriété physique dont l'intérêt actuel est considérable. Dans une étude de chimie comparée, la considération de cette grandeur paraît indispensable. Bien que les énergies d'activation et d'ionisation soient une propriété de l'atome isolé, les classements que nous venons de faire et les relations que nous avons obtenues entre les énergies d'ionisation et le volume atomique, la température critique, les chaleurs molaires de sublimation prouvent que les propriétés de l'atome se retrouvent dans les associations simples.

AFFINITES ELECTRONIQUES

La fixation d'un électron sur un atome d'halogène dégage une énergie qui est l'énergie d'affinité électronique.

Les affinités électroniques des halogènes ont été déterminées en 1927 par PAULING(1) et en 1932 par JOS. MAYER et LINDSAY HELMHOLTZ(2).

Les valeurs les plus certaines sont :

$$F_{+e} = F_{-} + 95300 \text{ cal.gr.}$$

$$Cl_{+e} = Cl_{-} + 86500 \text{ cal.gr.}$$

$$Br_{+e} = Br_{-} + 81500 \text{ cal.gr.}$$

$$I_{+e} = I_{-} + 74200 \text{ cal.gr.}$$

(1) Pauling - Phys. Rev. 79, 285, 1927

(2) Jos. Mayer et Lindsay Helmholtz (Zft-f-Phy-75-19-1932)

Ces valeurs ont un intérêt capital au point de vue thermochimique. Elles servent de base aux calculs des énergies de formation des sels et sont nécessaires à la connaissance des énergies de formation des réseaux cristallins, qui sont en général obtenues à partir d'un cycle HABER-BORN.

Elles varient dans le même sens que la propriété oxydante et en sens inverse du caractère métalloïdique, qui croît du Fluor à l'Iode. Les atomes d'halogène, qui contiennent 7 électrons dans la couche périphérique, marquent une tendance à s'associer en une molécule diatomique. Les molécules ainsi réalisées ont entre elles une faible attraction et le corps simple est volatil. La volatilité décroît du fluor à l'iode.

Dans la phase liquide les forces intermoléculaires d'attraction dépendent des distances intermoléculaires; l'importance de ces forces est en relation avec les données critiques, et la température critique croît du Fluor à l'iode.

L'affinité électronique varie en sens inverse de la température critique, donc en sens inverse du diamètre atomique et du nombre atomique. La relation entre la température critique et l'affinité électronique est une relation linéaire.

A partir des valeurs expérimentales relatives au fluor et au brome, nous avons établi l'équation:

$$A = 100.160 - 32,4 T_c$$

qui exprime A en cal.gr.

Cette équation permet le calcul des affinités électroniques relatives au chlore et à l'iode. Nous calculons $A = 86650$ cal.gr. pour le chlore et $A = 73600$ cal.gr. pour l'iode, les écarts sont de l'ordre de grandeur des écarts expérimentaux; ils sont inférieurs au 1/100e.

Entre la température critique T_c et la température d'ébullition T_E , il existe une relation. Partons de $\log \frac{P_c}{P} = f\left(\frac{T_c}{T_E} - I\right)$. Faisons $T = T_E$ $p = I$ atmosphère, nous avons alors

$$\log P_c = f, \left(\frac{T_c}{T_E} - I\right)$$

Le quotient $\frac{T_c}{T_E}$ n'est pas absolument constant, cependant dans la famille des halogènes, il varie peu, l'on observe une diminution légère avec le nombre atomique de 1.75 à 1.72.

Nous pouvons donc considérer qu'il existe une relation linéaire entre les affinités électroniques et la température d'ébullition normale, et que l'affinité électronique est en relation simple avec les constantes critiques dans cette famille d'éléments. Des essais nombreux ont été faits

de divers côtés pour déterminer l'importance des forces attractives existant à l'intérieur des liquides; on aboutit en général à un classement des corps par familles et à l'existence de constantes de familles(1); il n'y a donc pas lieu d'essayer de généraliser le résultat acquis.

Cependant, si nous considérons les énergies d'ionisation, des raisons analogues militent pour une relation simple avec la température critique. Nous avons établi la formule :

$$E_i = 20,42 - 0,0225 T_c$$

en partant des valeurs expérimentales de A et Kr on calcule alors 11,94 pour l'énergie d'ionisation de Xe, la valeur observée étant 12,0, l'accord est excellent. Le tableau de nombres suit :

	A	Kr	Ke
T_c	210	290	377
(observé) E_i	15,7	13,9	12,0
(calculé) E_i	15,7	13,9	11,94

La relation linéaire des affinités électroniques des halogènes et de leurs températures critiques, puis des énergies d'ionisation des gaz rares et de leurs températures critiques prouve la relation simple entre les forces de Van der Waals-London dans les liquides et les constantes atomiques.

CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons envisagé les énergies d'activation et d'ionisation, et nous avons tiré des conséquences de leurs comparaisons; ces conséquences sont en accord avec les résultats révélés par l'étude chimique.

(1) Tyrer - The law of the molecular attraction
Phil. Mag. 6 - 23 (1912) .

G. Duch - Note sur l'attraction moléculaire des liquides.
Imprimerie R. Bussière, St-Amand (Cher) 1937.

Chapitre VI

RELATIONS THERMOCHIMIQUES POUR LES ALCALINS ET LES HALOGENES.

Chaleurs latentes et entropies des métaux alcalins.

A - Phase solide.

Un corps solide peut être amené à l'état de vapeur par sublimation. Les atomes primitivement placés au voisinage l'un de l'autre, réunis en un molécule unique dans le cas des métaux alcalins, sont écartés et passent dans la phase-vapeur. Il faut vaincre les forces internes de cohésion et fournir un travail externe de dilatation. La chaleur latente de sublimation représente la quantité d'énergie nécessaire à amener une masse égale à la masse atomique de l'état solide à l'état de vapeur.

L'étude de la compressibilité nous a montré que celle-ci était d'autant plus forte que la distance interatomique était plus considérable. La chaleur latente de sublimation doit varier en sens inverse, elle doit diminuer du métal lithium au métal césium. L'expérience montre qu'elle baisse dans le rapport de 5 à 2 environ du lithium au césium. Les champs interatomiques sont moins importants lorsque le volume atomique croît; or il passe de 13 à 71, du lithium au césium. L'atome gazeux a une stabilité mesurée par l'énergie d'ionisation et cette énergie décroît du lithium au césium. La comparaison des énergies de sublimation du solide et d'ionisation de l'atome gazeux permet d'établir

$$E_i = 4.5 L_s$$

Si E_i et L_s sont mesurés en Kilocalories, habituellement L_s s'exprime en Kg.cal/gr atome, et E_i en volts. L'on obtient

Métaux	Li	Na	K	Rb	Cs
L_s	50	26	23	21	20
Kg.cal/gr/atome					
E_i	5.37	5.1	4.3	4.1	3.9
Volts					
$\frac{L_s}{E_i}$	9.5	5.1	5.3	5.1	5.1

Pour les 4 métaux Na, K, Rb, Cs en tenant compte de la valeur du volt en Kilocalories, l'on a bien

$$E_i = 4.5 L_s$$

Les forces de cohésion dans le solide sont en relation avec l'énergie d'ionisation.

L'énergie d'ionisation est une propriété de l'atome libre. Dans un corps solide, les atomes ou les molécules sont entassées les uns sur les autres, et en état de choc perpétuel. Les essais d'extension de la théorie cinétique des gaz, au cas des corps solides n'a pas eu de succès, aucune molécule n'étant libre de se mouvoir.

* Les métaux alcalins, bons conducteurs de l'électricité, ont des cristaux qui présentent des atmosphères d'électrons qui se recouvrent et se fondent. Un brouillard général serait formé avec les électrons de valence ceux qui, dans l'atome isolé, sont les plus extérieurs et les moins fortement liés. Les électrons sont répartis sur une série d'ondes qui s'étendent d'un bout à l'autre du cristal. Slater et Wigner ont montré que les électrons dans les métaux conservent certains caractères des électrons de valence de l'atome libre. On peut donc comprendre une relation entre L_s et E_i . Les mesures les plus précises sur les énergies d'ionisation fourniraient les résultats suivants pour les alcalins :

Na : 5,12 K : 4,30 Rb : 4,15 Cs : 3,88 à 0,05 volt près.

Les résultats expérimentaux relatifs à L_s et E_i ne sont pas assez précis pour que l'on puisse affirmer la relation stricte de proportionnalité avec E_i ; en effet, en ce qui concerne L_s Rb serait plus proche de Cs que de K, au contraire pour E_i , il est plus près de K que de Cs si on tient compte des 3e chiffres. En admettant ces derniers résultats expérimentaux pour E_i notre relation ne fournirait qu'un ordre de grandeur. Les forces de cohésion qui varient dans le sens de L_s varient aussi dans le même sens que E_i et en sens inverse du volume atomique. Nous avons calculé la relation entre E_i et V_a et trouvé à partir des valeurs expérimentales relatives à K et Rb : $E_i = -0,0032 V_a^{3/4} + 4,84$. Cette relation simple fournit 3,85 au milieu de 3,88 pour l'énergie d'ionisation de Cs.

Le solide réalise un état d'équilibre qui se maintient jusqu'à la température de fusion. La règle de de Forcrand $\frac{L + F}{T_E} = 32$ ne s'applique pas aux alcalins avec cette valeur du quotient, mais la constance existe. L'on a aussi $\frac{L_s}{T_f} = C^{te}$. Les forces de cohésion étant caractérisées par le quotient $\frac{T_f}{V}$ la comparaison directe de L_s à T_f est intéressante, l'on obtient :

$$L_s = \frac{T_f}{15} \text{ pour Na, K, Rb et Cs}$$

$$\text{Donc puisque } T_E = 3.1 T_f \quad L_s = \frac{T_E}{46.5}$$

Avec le nombre atomique de l'élément K, Rb ou C_s on calcule L_s par la formule $L_s = 8p20 + 4 \frac{C}{Z} : \frac{1}{\log Z}$

B - Phase liquide

Dans la vaporisation la chaleur qu'il faut fournir au système à température constante sert pour une partie à vaincre les forces internes de cohésion(1), une autre partie pour le travail externe de dilatation contre la pression exercée par la vapeur.

La chaleur molaire de vaporisation du métal liquide à la température T est liée aux variations de la tension de vapeur par l'équation de Clapeyron, dont on déduit par application du principe des états correspondants, la règle de Trouton. Pour tous les fluides non polymérisés on aurait

$$\frac{L_v}{T_E} = 20.5 \text{ environ}$$

Le quotient $\frac{L_v}{T_E}$ représente la variation d'entropie au point d'ébullition. Le calcul de cette variation pour les alcalins conduit aux résultats qui suivent

Eléments	Na	K	Rb	C _s
$\frac{L_v}{T_E}$	22	19.9	18.3	18.8

Le sodium et le potassium accusent la plus forte différence. Dans la triade K, Rb, C_s les valeurs s'écartent peu.

Les chaleurs de vaporisation décroissent du sodium au potassium, les forces de cohésion des liquides(2) varient dans le même sens que celles des solides, elles diminuent lorsque le nombre atomique croît. La formule est :

$$\frac{L_v}{T_E} = 0,0475 + 0,0045/\log Z$$

Nous examinerons également les chaleurs latentes des gaz rares et halogénés.

- (1) Au sujet de ces forces consulter : La théorie statistique des fluides et l'équation d'état par J. Yvon. Act. Scient. Hermann 1935.
 (2) Le potentiel intermoléculaires a été calculé à partir des données sur la structure électronique des molécules.
 Heitler et London : Zeit fur Physik 1927.

Chaleurs latentes des gaz rares et halogénés.

Les chaleurs latentes de vaporisation varient dans le même sens que les points d'ébullition conformément à la règle de Trouton. Elles augmentent régulièrement avec le nombre atomique. Les chaleurs latentes atomiques observées pour les gaz rares sont, à la température ordinaire (Tableau emprunté à R. LAUTIE).

	He	Ne	A	Kr	Xe	Rn
L_v	20	480	1900	2650	3120	"

Si nous prenons comme variable $\log z$, z étant le nombre atomique du gaz rare, nous alignons les chaleurs latentes correspondant à A Kr Xe.

L'équation $L_v = 1225 (2,05 \log z - 1)$ fournit les nombres suivants qui sont en bon accord avec les nombres expérimentaux.

	A	Kr	Xe
L_v	1910	2658	3112
L_v	1900	2650	3120

une équation semblable doit convenir pour les corps simples



Si nous adoptons l'équation $L_v = -3886 + 7200 \log z$, nous obtenons :

	Cl^2	Br^2	I^2
L_v	4970	7200	9000
L_v	4970	7202	8642

Dans le cas des hydracides les nombres observés situent l'acide HI plus loin de HBr que HBr n'est de HCl, la variation n'a pas la même importance relative que dans le cas des gaz rares qui ont le même nombre d'électrons, la substitution de H à l'halogène a apporté une profonde perturbation dans les champs intermoléculaires. Si nous considérons l'union de l'halogène avec un radical peu attractif tel que CH^3 nous obtenons :

	CH^3Cl	CH^3Br	CH^3I
L_v obs.	4893	5910	6532

Nous prendrons comme variable $\log N$, N étant le nombre total d'électrons.

Nous calculons par l'équation $L_v = -1340 + 4420 \log N$ prenant pour base les valeurs expérimentales de CH^3Cl et CH^3Br , 6570 au lieu de 6532 pour CH^3I , le résultat est bon.

L'application du même raisonnement aux composés tels que C^6H^5Cl etc. ne donne qu'une approximation grossière, les radicaux plus attractifs que CH^3 apportent une modification qui nécessite une analyse plus serrée.

CONCLUSION.

Nous avons comparé les valeurs expérimentales des énergies d'ionisation et les chaleurs latentes moléculaires de sublimation ; elles sont à peu près proportionnelles dans le cas des métaux K, Rb, Cs. Des formules telles que $L = a + \frac{b}{\log Z}$ permettent le calcul de L_s et L_v pour ces métaux. Pour les éléments rares monatomiques, on obtient $L_v = a + b \log Z$. Les phénomènes de vaporisation ne paraissent pas beaucoup changés pour les molécules diatomiques des halogènes, L_v est fourni par une formule du même type, il en est de même pour les halogénures de méthyle.

ENTROPIES DES ELEMENTS RARES ET HALOGENES

Boltzmann lie la probabilité d'état w d'une masse gazeuse à son entropie par l'égalité

$$S = k \log.w.$$

Si nous posons $w = k'z^n$ pour le corps de nombre atomique z

$\log w = \log k' + n \log z$. S est de la forme

$$S = a + b \log z.$$

Nous avons établi que l'entropie des gaz rares dans des conditions extérieures déterminées variait suivant une équation de cette forme.

En empruntant les valeurs rassemblées par R. Lautié et qui correspondent à $T = 298^\circ$ K et $p = 1$ atmosphère, l'on trouve $S = 26.8 + 8 \log z$.

Eléments	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
S.observé	29.2	34.9	38.8	39.2	40.5	42.1
S.calculé	29.4	34.8	36.8	39.2	40.5	42.3
Ecart %.	1%.	0,4%.	0%.	0%.	0%.	0.4%.

L'alignement est excellent.

Nous avons observé le même alignement des valeurs expérimentales dans la famille voisine des halogènes. $S = 26.8 + 9.7 \log z$

Eléments	F	Cl	Br	I	At
S observé	36	39.4	41.7	43.2	
S calculé	36	38.7	41.7	43.5	44.7 ± 0.5

Les entropies des éléments halogénés sont disposées sur une droite de pente plus grande, mais de même ordonnée à l'origine. Le rapport des $\frac{C}{g}$ pour les gaz rares mono et diatomiques. Dans les gaz diatomiques il y a diminution des degrés de liberté donc accroissement de l'ordre, ce qu'exprime l'augmentation de l'entropie.

ENTROPIE DES IONS

En utilisant la statistique on peut calculer l'entropie des ions à l'état de gaz parfait(1), ce qui représenterait l'entropie vraie des ions en solution idéale. Pour les ions monoatomiques on a

$$S_{\text{gaz}} = 5/2 R. 6,698 + 4.573 C$$

avec $C = -1.587 + 1.5 \log M + \log g$, soit en définitive

$$S_{\text{gaz}} = 26.00 + 6.88 \log M + 4.573 \log g.$$

Pour les ions monoatomiques on peut poser $g = 1$

On obtient pour les entropies pour 1 atm. (1 moléc.gr. dans 22450 cm³) et $T = 298^\circ \text{ K}$.

Ion	S
H ⁺	
Li ⁺	25.5
Na ⁺	29.0
K ⁺	30.6
Rb ⁺	32.9
F ⁻	28.5
Cl ⁻	30.3
Br ⁻	32.7
I	34.1

L'entropie des ions alcalins croit bien régulièrement du lithium au rubidium, mais la variation avec $\log z$ n'est pas linéaire.

Les entropies des ions halogénés, de même que les entropies atomiques s'alignent dans un graphique $S, \log z$. La droite a pour équation $S^\circ = 21.6 + 7.2 \log z$, nous l'avons définie par les valeurs expérimentales relatives à Cl⁻ et Br⁻ et nous avons calculé 28.44 au lieu de 28.5 pour F⁻ et 34.0 pour l'iode au lieu de 34.1. Si $z = 0$ $S^\circ = 21.6$, l'entropie ainsi calculée est un peu supérieure à celle de l'ion H⁺ soit 19.7. Notre formule permet le calcul de l'entropie de l'ion Ab⁻.

(1) E. DARMOIS - Solvatation des ions. (à l'impression)

Chapitre VII

ENERGIE DE QUELQUES COMPOSES DES ALCALINS ET DES HALOGENES

Monsieur LEMARCHANDS classe les éléments - gaz rares mis à part - Chimie minérale raisonnée p.36, en 3 catégories.

- a) Les éléments à énergie réductrice et métallique - métaux
- b) Les éléments à énergie réductrice et métalloïdique
(S Se Te P As Sb Bi C Si etc. - a)
- c) Les éléments à énergie oxydante et métalloïdique
(F Cl Br I N)

Notre étude comparative des alcalins ne peut négliger l'étude de ces énergies telles qu'elles sont définies par M. LEMARCHANDS. Nous examinerons donc successivement : les énergies réductrices des alcalins, les énergies de formation des halogénures alcalins et les énergies réticulaires de ces sels. Dans les composés étudiés, la liaison entre les atomes détermine un changement plus ou moins profond dans les trajectoires électroniques de Bohr-Sommerfeld(1). On se rapproche plus ou moins d'une liaison ionique idéale que M. E. DARMOIS(2) considère comme à peu près réalisée dans CsF . Nous rappelons que dans le groupe des métaux alcalins, le rayon de l'ion qui est du type gaz rare croît avec le nombre atomique du lithium au césium. Il en est de même pour le rayon d'action de l'atome normal.

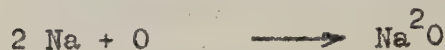
ENERGIE REDUCTRICE DES ALCALINS ENERGIE OXYDANTE DES HALOGENES ENERGIE DES HALOGENURES

Si nous combinons un métal alcalin avec l'oxygène moléculaire, la réaction observée est très exothermique pour chacun des métaux alcalins. Les chaleurs de réaction métal + oxygène moléculaire à la pression atmosphérique ont été souvent déterminées et sont connues avec une précision de l'ordre du 1/100e.

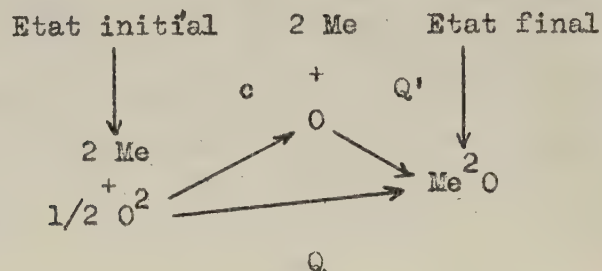
(1) Si l'on garde cette image.

(2) Pour M. E. DARMOIS, une liaison par électrovalence serait une liaison dans laquelle les ions formés M^+/X^- ne subiraient pas ou subiraient très peu de déformation. La liaison par covalence comporterait au contraire une forte déformation. Il doit exister, d'après M. DARMOIS, une foule de cas intermédiaires formant une gradation insensible entre les deux genres de liaison.

L'oxydation a lieu par le processus d'autoxydation directe ainsi que l'a établi Wieland. La suite de réactions s'écrit :



L'application du principe de l'état initial et de l'état final donne :



Entre la chaleur de réaction d'un atome d'oxygène et de 2 atomes de métal et la chaleur de formation à partir des éléments existe la relation

$$Q = Q' - c$$

c est la chaleur de dissociation d'une 1/2 molécule d'oxygène.

Cette chaleur de dissociation serait $-\frac{120000}{2} = -60000$ cal.

$$Q' = Q + 60000$$

Nous avons pensé que cette chaleur de formation Q' pouvait être une même fraction de l'énergie d'ionisation.

L'ionisation des atomes métalliques réunis en une molécule avec l'atome d'oxygène n'est pas achevée.

L'électron de valence est seulement déplacé à partir du centre de l'atome métallique (il y a pénétration plus ou moins profonde des atomes l'un dans l'autre, l'expérience montre que le rayon de CaO est plus petit que celui de Ca, la liaison n'est certainement pas une liaison ionique idéale).

L'atome d'oxygène a un diamètre très faible devant celui des atomes alcalins mis en jeu. L'action, dans le nouvel édifice exercée par le métal sur l'électron est certainement très faible, quant à l'influence de l'oxygène elle n'est pas très importante non plus, comme le montre l'action d'un champ électrique sur l'oxyde qui ne détermine pas un mouvement d'ions mais seulement d'électrons, la conductibilité est de nature métallique. Les oxydes obtenus seront très actifs et sensibles, en particulier aux actions des molécules polarisées tels que H₂O HCl dont le champ déterminera un déplacement de l'électron peu lié. Les propriétés communes des oxydes obtenus, l'existence d'un même mécanisme chimique ne se tra-

duit pas par une relation de proportionnalité entre les énergies de liaison à partir des atomes et les énergies d'ionisation, mais on constate cependant une marche parallèle des chaleurs de réaction, à la température ordinaire, à partir de l'oxygène moléculaire et des énergies d'ionisation. Nous avons établi en évaluant Q en Kilocalories et l'énergie d'ionisation en volts,

$$Q = 10,1 \frac{E_1}{\text{calories Kg volts}}$$

Si on tient compte du fait que 1 volt vaut sensiblement 22 kilocalories

$$Q = 0,46 \times \text{Energie d'ionisation du métal en calories Kg}$$

Cette égalité vaut pour Na, K, Rb, Cs.

Dans la triade Ca, Sr, Ba, si E_1 et E_2 sont respectivement les énergies d'ionisation des 1er et 2e électrons de valence il vient :

$$Q = 8,6 (E_1 + E_2) \quad E_1 + E_2 \text{ étant exprimés en volts.}$$

$$\text{en calories Kg} \quad Q = 0,39 (E_1 + E_2)$$

Le rapport des constantes se trouve être précisément égal au rapport constant des diamètres d'action de 2 éléments correspondants par exemple K et Ca.

$$\frac{10,1}{8,6} = \frac{r_{K \ 12}}{r_{Ca \ 12}} = \frac{2,36}{1,97} = 1,20$$

CHALEUR DE FORMATION DES HALOGENURES ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

La formation d'un fluorure alcalin ou alcalino-terreux met en jeu une variation d'énergie potentielle chimique plus considérable que celle de l'oxyde, ce qui ressort de l'examen des nombres suivants empruntés à l'ouvrage de M^r BOURION(1)

	Fluorures	Oxydes
2 Li	239.96	142.80
2 Na	222.80	100.70
2 K	217.60	86.30
2 Rb	215.90	83.50
2 Cs	213.15	82.70
Ca	238	152.8
Sr	239.2	141.8
Ba	237	134.0

(1) F. Bourion - Thermochimie - Editeur G. Doin, Paris.

A l'intérieur du groupe des métaux alcalins les chaleurs de formation des fluorures et oxydes varient constamment dans le même sens qui est inverse de celui de la variation du nombre atomique. A l'intérieur du groupe des alcalino-terreux les chaleurs de formation des oxydes varient dans le même sens que pour les alcalins, mais les chaleurs de formation des fluorures prennent une valeur sensiblement constante.

Les nombres observés rapprochent le lithium et le sodium des alcalino-terreux, ces nombres sont identiques aux erreurs d'expérience près pour les métaux lithium et strontium.

Si un même mécanisme consistant en un déplacement des électrons métalliques à partir du centre de l'atome préside à la formation des oxydes et des fluorures, celui-ci ne trouve son plein effet qu'avec les fluorures.

Le changement opéré par la liaison avec le fluor rapproche de la liaison ionique idéale. CsF serait véritablement hétéropolaire. La molécule des fluorures alcalins ou alcalino-terreux serait donc constituée par la juxtaposition d'ions plus ou moins déformés.

A l'appui de ces conceptions, l'expérience montre que le fluorure de sodium, par exemple, a une conductibilité sensiblement nulle à l'état solide, mais qu'il manifeste à l'état fondu une conductibilité électrolytique, le courant passe grâce à un mouvement d'ions.

La comparaison numérique des chaleurs de formation des oxydes et fluorures de la triade K Rb Cs fournit les rapports

$\frac{Q_F}{Q_O}$	K	Rb	Cs
	2,51	2,57	2,57

Le rapport est important pour ces 3 corps, ses valeurs sont égales ou voisines.

Chaleurs de formation des chlorures, bromures, iodures.

La combinaison des corps simples métaux alcalins ou alcalino-terreux avec les halogènes diatomiques gazeux dégage une énergie de formation dont la considération est importante pour la compréhension de l'allure chimique de ces corps(1) LEMARCHANDS et JACOB .

Ces énergies de formation Q_F figurent dans le tableau suivant:

(1) M. LEMARCHANDS et M. JACOB - B.S.C.F., t.I, p.1070 ; 1934.

		Chlorures	Bromures	Iodures
	2 Li	194	174	142
	2 Na	197	181	153
Alcalins	2 K	208	195	170
	2 Rb	210	198,5	175
	2 Cs	212.7	202	181
	Ca	190.5	170	141
Alcalino-terreux	Sr	195.6	176.5	147.5
	Ba	197	179.8	150

Les chaleurs de formation croissent dans chaque groupe en même temps que le nombre atomique de l'élément métallique.

Pour un même métal les chaleurs de formation diminuent lorsque le nombre atomique de l'halogène croît, ces deux règles ne comportent aucune exception.

La comparaison des Q_f relatifs à un métal donné et aux trois halogènes fournit :

	$\frac{Q \text{ chlorure}}{Q \text{ bromure}}$	$\frac{Q \text{ bromure}}{Q \text{ iodure}}$	$\frac{Q \text{ chlorure}}{Q \text{ iodure}}$
K	1.09	1.14	1.22
Rb	1.05	1.14	1.20
Cs	1.05	1.12	1.18
Ca	1.12	1.20	
Sr	1.11	1.20	
Ba	1.09	1.20	

La substitution du brome au chlore fait baisser la chaleur de formation dans une proportion variable qui diminue dans une triade quand le nombre atomique du métal croît.

Mais la substitution de l'iode au brome fait diminuer Q_f dans une proportion constante pour une triade, et plus importante pour les alcalino-terreux que pour les alcalins.

$$\text{Pour K Rb Cs} \quad \frac{Q_f \text{ Bromure}}{Q_f \text{ Iodure}} = 1.13$$

$$\text{Ca Sr Ba} \quad \frac{Q_f \text{ Bromure}}{Q_f \text{ Iodure}} = 1.20$$

Si l'on porte attention aux chaleurs de formation de deux métaux voisins de la même ligne de la classification par exemple :

Ca et K, Rb et Sr, Cs et Ba, l'on calcule les quotients suivants

$$\frac{Q_f}{Q'_f} = \frac{2 \text{ Br K}}{\text{Br}_2 \text{ Ca}} = 1.15 \quad \frac{2 \text{ Br Rb}}{\text{Br}_2 \text{ Sr}} = 1.12 \quad \frac{2 \text{ Br Cs}}{\text{Br}_2 \text{ Ba}} = 1.12$$

$$\frac{Q_f}{Q'_f} = \frac{2 \text{ I K}}{\text{I}_2 \text{ Ca}} = 1.20 \quad \frac{2 \text{ I Rb}}{\text{I}_2 \text{ Sr}} = 1.19 \quad \frac{2 \text{ I Cs}}{\text{I}_2 \text{ Ba}} = 1.20$$

Les rapports de la seconde ligne sont égaux au rapport constant des rayons d'action des atomes alcalins et alcalino-terreux correspondants. Le quotient des énergies de formation des bromures et iodures se maintient constant lorsqu'on substitue à un métal alcalin de la triade K, Rb, Cs, le métal alcalino-terreux correspondant. Le taux de variation est plus grand pour les iodures que pour les chlorures. Nos calculs précédents ont établi que pour un alcalino-terreux $\frac{Q \text{ Bromure}}{Q \text{ Iodure}} = 1.20$. Ce ré-

sultat prouve que l'énergie de formation des iodures alcalins doit être égale à la chaleur de formation des bromures alcalino-terreux. Si l'on utilise le langage de M. LEMARCHANDS, l'augmentation de l'énergie métallodique en passant d'un halogène au suivant compense exactement la diminution d'énergie métallique.

Les nombres sont en effet :

2 IK	170	Br ² Ca	170
2 IRb	175	Br ² Sr	176
2 ICs	180	Br ² Ba	180

Les énergies de formation des halogénures alcalins et alcalino-terreux varient d'une façon régulière avec le nombre atomique des éléments combinés. Les composés du fluor, de même que ceux du lithium exigent une place particulière.

Si l'on considère un ion de valence z_i , de charge $z_i e$ de rayon R il possède dans un milieu de constante diélectrique D l'énergie

$$E = 1/2 \ z_i e \cdot \frac{z_i e}{R D}.$$

$$\text{Dans le vide } D = 1 \quad E = \frac{1}{2} \frac{z_i^2 e^2}{R} \quad (1)$$

(1) E. DARMOIS - Solvatation des ions (en impression).

La série des rayons de Golds midt pour les ions halogénés est

Ion	F	Cl	Br	I
Rayon 2 R	1.43	1.86	1.95	2.18

Les rapports des rayons ont les valeurs suivantes :

$$\frac{R \text{ Iode}}{R \text{ Brome}} = 1.12 \quad \frac{R \text{ Brome}}{R \text{ Chlore}} = 1.05 \quad \frac{R \text{ Iode}}{R \text{ Chlore}} = 1.17$$

Lorsqu'on passe d'un iodure alcalin à un bromure alcalin, de l'iodure de césium au bromure de césium par exemple, il y a variation de rayon de l'anion du brome à l'iode la charge de l'anion ne varie pas mais son rayon croît, la distance des ions devient plus grande. Une relation doit exister entre la chaleur de formation et la variation d'énergie de l'ion dans le cristal, donc avec la variation du rayon ionique; nous avons déjà calculé pour CsI, CsBr, Cs Cl.

$$\frac{Q_f \text{ Bromure}}{Q_f \text{ Iodure}} = 1.12$$

$$\text{Or} \quad \frac{Q_f \text{ Bromure}}{Q_f \text{ Iodure}} = \frac{R \text{ Iode}}{R \text{ Brome}} = 1.12$$

Les chaleurs de formation varient dans le rapport inverse des rayons des anions.

En effet :

$$\frac{Q \text{ Chlorure}}{Q \text{ Bromure}} = \frac{r \text{ Brome}}{r \text{ Chlore}} = 1.05$$

$$\text{et} \quad \frac{Q \text{ Chlorure}}{Q \text{ Iodure}} = 1.18 \quad \text{or} \quad \frac{r \text{ Iode}}{r \text{ Brome}} = 1.17. \quad \text{Ces rapports}$$

sont sensiblement égaux.

Lorsque le cation change : halogénures de Rubidium et de Potassium, la règle se maintient, mais la diminution de la distance des ions augmente la déformation et la rigueur diminue. Le passage d'un cation à un autre, l'anion halogéné restant le même ne produit pas une variation de chaleur de formation obéissant à une règle analogue, la variation d'énergie de formation est seulement de 4 kilocalories quand on passe de CLK à ClCs, et cependant la variation du rayon ionique est importante.

ENERGIES RETICULAIRES DES HALOGENES ALCALINS.

Les ions gazeux résulteraient de la destruction du réseau cristallin.

L'énergie réticulaire serait ainsi l'énergie nécessaire pour opérer cette destruction. Il s'agit de vaincre les attractions que l'on estime être de nature électrostatique afin d'éloigner les ions les uns des autres. Les énergies réticulaires ont en général une valeur considérable très nettement supérieure à celle des énergies de formation à partir des corps simples. Leur calcul est conduit à partir du raisonnement suivant à BORN-HABER.

1°) On fait réagir les corps simples, prenons KCl comme exemple; au départ de K solide et Cl₂ gazeux on obtient KCl avec une énergie de formation Q_f.

2°) On combine les ions gazeux. L'énergie dégagée est U_R. Il faut sublimer K, d'où l'énergie de sublimation Q_s, ioniser K d'où l'énergie d'ionisation E_i puis dissocier Cl₂, ce qui exige l'énergie de dissociation D; enfin il faut fixer un électron sur l'atome de chlore, ce qui dégage l'énergie d'affinité électronique A.

$$L'on\ obtient\ U_R = Q_f + Q_s + E_i + D - A$$

Nous avons extrait d'un tableau de E. DARMOIS, les nombres suivants (en ajoutant T_E, T_E/U_R et T_f/U_R).

Sel	Q _f	Q _s	D	A	E _i	U _R	T°K	T _E /U _R	T _f /U _R
Cl Li	97	40	29	85	123	204	1610	8,0	
Cl Na	98	27	29	85	118	187	1715	9.1	5.75
Cl K	104	23	29	85	99	170	1689	9.93	6.01
Cl Rb	105	22	29	85	96	167	1661	9.93	5.95
Cl C _s	106	20	29	85	89	159	(1562	(9.82	5.80
							(1576	(9.91	(1)

Les énergies réticulaires des chlorures varient en sens inverse des énergies de formation et dans le même sens que les énergies d'ionisation des métaux combinés, soit en sens inverse des énergies métalliques.

Les champs des molécules ionisées dans les cristaux font que la chaleur de vaporisation L_v doit décroître des sels de lithium aux sels de césium et d'après la règle de Trouton $\frac{L_v}{T_E} = Cte$ il doit en être de même des températures d'ébullition des chlorures.

C_s Cl 1289 - 1303° C Chimie minérale (P. PASCAL)

(1) Les nombres adoptés pour T_E ont été choisis après examen des résultats de mesures récentes indiqués dans l'ouvrage de Chimie Minérale de P. PASCAL.

Sauf une exception pour Li, la variation a bien lieu dans le même sens que pour les énergies réticulaires. Dans la triade il y a proportionnalité, en effet :

$\frac{T_E}{U_R} = 9.93$ pour ClK et Cl Rb, 9,91 pour Cl Cs, mais tombe à 9,1 pour Na.
Pour les bromures et les iodures (1), l'on obtient :

Sel	Q_f	Q_s	D	A	E_i	U_R	T_E	$T_E/U_R(2)$	T_f/U_R
Br Li	87	40	22	82	123	190			
Br Na	90	27	22	82	118	175	1669	9,53	5.93
Br K	97	23	22	82	99	139	1653	10,4	6.3
Br Rb	99	22	22	82	96	157	1623	10,3	6.07
Br Cs	101	20	22	82	89	150	1573	10,4	6.0
I Li	71	40	17	75	123	176			
I Na	76	27	17	75	118	163	1573	9,6	5.75
I K	85	23	17	75	99	149	1582	10,7	6,39
I Rb	87	22	17	75	96	147	1578	10,7	6.22
I Cs	90	20	17	75	89	141	1553	10,9	6.34

Les remarques sont analogues à celles faites pour les chlorures.

Aux erreurs d'expérience près $\frac{T_E}{U_R} = Cte$ pour les chlorures, bromures, iodures de K Rb Cs, la constante varie légèrement du chlorure à l'iodure.

Les énergies réticulaires des halogénures alcalins diminuent lorsqu'on substitue dans la molécule à un ion déterminé un ion de rayon plus grand (nombre atomique plus élevé) anion ou cation(3).

L'énergie réticulaire U_R se compose de 3 parties. Une partie U_E résultant des forces purement électrostatiques, d'une autre partie U_p provenant des forces de polarisation et de l'énergie U_B due aux forces de répulsion de Born. Sur chaque ion X^- agit le champ électrique E créé par les autres ions. Ce champ induit dans chaque ion de déformabilité χ_a un dipôle de moment aE . Le calcul de U_B se fait à partir des caractéristi-

- (1) Les nombres adoptés pour T_E ont été choisis après examen des résultats de mesures récentes indiqués dans l'ouvrage de Chimie minérale de P. PASCAL.
- (2) Le calcul de T_f/U_R montre une quasi constance. rapport $\frac{T_E}{T_f} = Cte$ pour les halogénures de K, Rb, Cs.
- (3) La substitution du coesium au ptassium dans l'halogénure amène la même chute que la substitution d'un halogène au suivant. Chlorure de césium et bromure de potassium ont même énergie réticulaire que le bromure de césium et l'iodure de potassium.

ques du réseau cristallin. L'expression de U_E comprend en général plusieurs termes, car il est nécessaire de tenir compte de l'énergie interne de chaque molécule, de l'énergie inter-amas, de l'énergie moléculaire résultant de l'action de chaque molécule sur ses voisines à l'intérieur de l'amas. L'énergie de Born se représente en général par $\frac{B}{r^9}$, B étant une constante caractéristique.

Dans le cas des halogénures alcalins, en raison de la grande valeur des rayons ioniques, la déformation est peu importante, la liaison réalisée est voisine de la liaison ionique idéale. Pour un même anion Cl^- par exemple la distance des deux ions dans le cristal croît dans l'ordre $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$; or les champs des molécules ionisées doivent varier dans le même sens que l'énergie de réseau et les températures de fusion et l'ébullition doivent varier dans le même ordre $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$. D'après les règles de Trouton et de Forand, les chaleurs latentes de vaporisation et de sublimation sont évidemment liées aux champs intermoléculaires, donc aux énergies de réseau. La relation la plus simple est une relation de proportionnalité qui convient pour les halogénures, fluorures exceptés, de K, Rb et Cs (1)

$$T_f = \kappa U_r \quad T_E = k \cdot U_r$$

K varie avec la nature de l'anion Cl^- Br^- ou I^- de 5,9 à 6,4.

K' de 9,9 à 10,9.

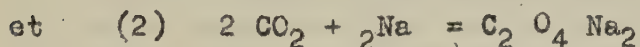
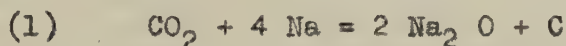
(1) Cs Cl appartient à un type de réseau ionique qui n'est pas celui de Cl K et Cl Rb .

Chapitre VIII

APPLICATION DES CONSIDERATIONS THEORIQUES

Généralités.

M. Lemarchands m'avait proposé l'étude de l'action des anhydrides sur les métaux. Cette étude n'avait pas encore été entreprise d'une manière systématique. Elle présente d'ailleurs des difficultés assez sérieuses ; si des résultats peu nombreux sont acquis dans cette voie ils démontrent cependant la possibilité des réactions envisagées et justifient les vues théoriques de M. Lemarchands(1). Un métal agissant sur un anhydride, deux réactions sont possibles, une réaction de réduction généralement observée, une réaction de pure addition. Prenons le cas de l'anhydride carbonique on doit avoir le cas où agit un métal comme le sodium :



La réaction d'addition a été effectivement réalisée par Dreschel(2). Si nous suivons la variation des propriétés physico-chimiques des métaux dans la classification périodique, nous voyons qu'avec un anhydride donné, CO_2 par exemple, les chances de succès de la réaction d'addition augmentant quand on descend à l'intérieur du premier sous-groupe. Le métal lithium est surtout réducteur. Le sodium présente un caractère métallique plus accusé, caractère qui va encore s'accroître du potassium au césium comme l'établissent nos précédentes remarques. D'autre part la volatilité croît du sodium au césium, la température de déclenchement de la réaction doit baisser du sodium au césium. M. Lemarchands et H.L. Roman(3) ont réussi en effet la synthèse de l'oxalate de potassium.

Entre 230°C et 240°C le rendement optimum en $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ atteint 17 pour cent: tandis qu'à 350°C on a seulement 1,5 %.. Les expériences de la Badische Anilin(4) et de Billy(5): action de SO_2 sur divers métaux de Sabatier et Senderens. NO sur le cuivre(6) n'ont pas eu de grands retentissements en raison des résultats médiocres obtenus. L'action importante des métaux sur l'oxyde de carbone; métaux carbonyles (7) prêtent à

(1) Chimie raisonnée.

(2) Dreschel. Ann. Chem. 146. 1868 p.140

(3) C.R.A.S. - t.192 p.1381 séance du 1er Juin 1931.

(4) Badische Anilin und Soda Fabrik (D B P 160259 et 162912; 1905)

(5) Billy - Comptes rendus, 140, 1905, p.936

(6) Sabatier et Senderens - Annales de Chimie et de Physique
2ème série, 7, 1896, p. 348

(7) Mond. Langer et Quincke. Chim. Soc. 57 1880 p. 749

des interprétations diverses, certains chimistes ne reconnaissant pas le caractère d'anhydride à l'oxyde de carbone parce qu'il n'est pas soluble dans l'eau à la température ordinaire avec formation d'un acide. Nous avons fait agir SO_2 sur les métaux alcalins et alcalinoterreux, l'action n'a pas été faite sur le métal lui-même, mais sur l'amalgame. La réaction devait être exothermique. Nous devions donc opérer à une température aussi basse que possible afin d'améliorer le rendement et d'éviter la réaction de réduction. Nous ne pouvions songer à vaincre l'inertie chimique par élévation de température, d'autre part nous ne voulions pas opérer sur le métal lui-même en raison des résultats antérieurs. La B.A. signale dans un brevet, l'action de SO_2 sur un métal en milieu anhydre mais la réaction n'a jamais pu être reproduite(1). Il est probable que l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction conduit à la réaction de réduction.

Nous avons donc opéré notre réaction sur des amalgames

a) le métal est dilué

b) la réaction de formation de l'amalgame est exothermique, donc la réaction de décomposition sera endothermique. Ces deux faits concourent à éviter d'orienter la réaction vers l'action réductrice du métal sur l'anhydride. D'autre part, cette manière d'opérer, permettait de vaincre l'inertie chimique qui ne pouvait l'être par élévation de température. Les travaux de Convers(2) ont montré que dans les amalgames le métal adsorbé se trouve dans des conditions particulièrement favorables à la réaction chimique. Il y a adsorption d'un film d'atomes éminemment aptes à réagir. Ce fait qui peut constituer un avantage peut être aussi un inconvénient car si les amalgames sont exposés à l'air c'est l'oxygène qui réalisera d'abord l'oxyde basique qui conduirait au sel.

Recherches expérimentales (3)

Ces recherches comportaient :

1) La préparation des amalgames.

2) La préparation de l'anhydride pur.

3) Leur réaction. Nous avons opéré sur les métaux Na, K, Ba (le corps le plus métallique parmi les alcalinoterreux) sur les anhydrides SO_2 et NO .

-
- (1) M. Lemarchands. Chimie raisonnée C.D.U. Paris, Fasc. p.56
Au sein de l'alcool absolu par action de SO_2 sur Zn on a pu préparer l'hydrosulfite de zinc.
- (2) L. Convers. Recherches sur l'adsorption en solution métallique.
Thèse, Lyon 1938.
- (3) Il s'agit d'un résumé de travaux de recherches poursuivis de 1937 à 1939.

Préparation des amalgames.

Les amalgames utilisés ont été préparés soit par dissolution directe dans une atmosphère d'azote, soit par électrolyse d'un chlorure avec cathode de mercure. Les deux appareils avaient l'aspect indiqué par le dessin I - Dans les deux cas l'amalgame destiné à subir l'action de l'anhydride était soutiré et s'écoulait directement dans une atmosphère d'anhydride. On évitait ainsi la présence d'impuretés dues au métal et le contact avec l'oxygène de l'air. La concentration a varié de

$\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{1.000}$ (1) dans cet intervalle les amalgames sont liquides(2).

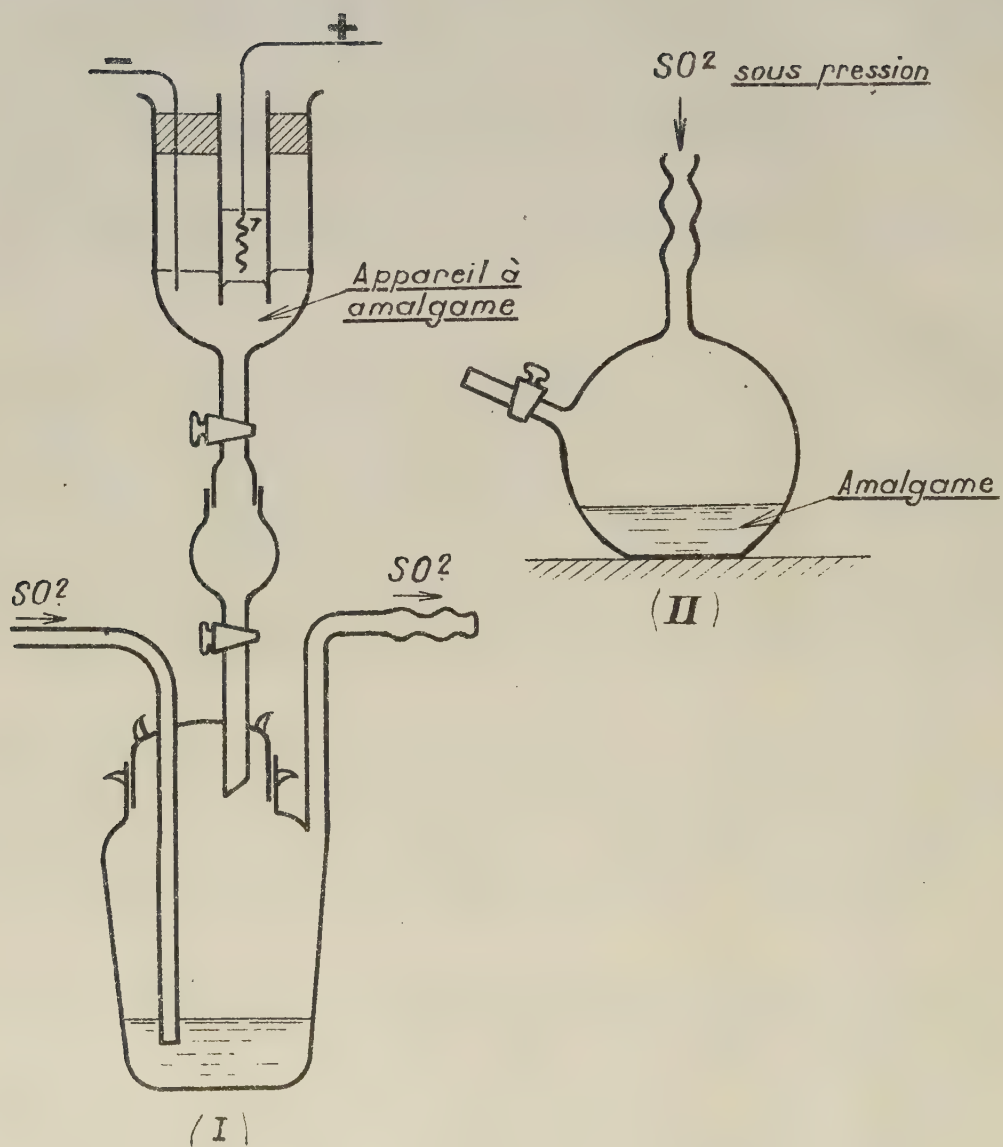
On préparait SO₂ simplement en attaquant le cuivre par l'acide sulfurique concentré, le gaz était séché à travers quelques tubes à chlorure de calcium. NO a été préparé par la réaction du sulfate ferreux sur un nitrite alcalin; mise au point par R. Duval(3). Nous avons effectué l'action de SO₂ sous pression en utilisant un siphon à SO₂ liquide, une augmentation de pression doit favoriser la fixation du gaz sur le solide.

Expérience avec SO₂

L'appareil destiné aux réactions sous la pression atmosphérique était celui indiqué par le dessin -I-. L'appareil permettant d'opérer sous la pression maximum de vapeur de SO₂ liquéfié était celui du dessin -II-. Avant l'expérience les vases ont été soigneusement lavés et desséchés à l'étuve, le mercure lui-même était soigneusement purifié(4) et desséché avant emploi ; il convient d'opérer en milieu anhydre pour que la réaction soit bien celle cherchée. L'agitation du liquide était constamment maintenue par un appareil mécanique à secousses. La pellicule superficielle, constamment brisée se reformait constamment par arrivée de nouveaux atomes métalliques éminemment aptes à réagir.

La surface brillante de l'amalgame se ternit rapidement dans l'atmosphère de SO₂ une pellicule blanchâtre apparaît. On obtient une masse granuleuse puis une solidification. La masse solide résultat de la réaction est récupérée et soumise à l'action de la centrifugeuse tournant à 4.000 tours minute. Le résultat est une poudre gris blanc et du mercure liquide. Si on abandonne la poudre du mercure liquide suinte au bout de quelques heures(5).

-
- (1) Il fallait déposer un poids de métal de l'ordre du gramme dans une masse de mercure de 200 à 300 grammes. Le courant étant d'environ $\frac{1}{100}$ d'ampère il fallait un temps de l'ordre de l'heure. La diffusion du métal dans la masse de mercure assure la formation de l'amalgame. La surface de l'amalgame s'oxyde à l'air et s'humidifie.
 - (2) Au sujet de la constitution des amalgames, consulter P. Smith - Z anorg Chem. (88,1914,161) Beekmann et Luische - Z anorg Chem (89,1914,177).
 - (3) R. Duval - Thèse Paris, 1932.
 - (4) La purification du mercure fut réalisée par la méthode de Convers (Thèse déjà citée) P. 102.
 - (5) Il serait intéressant de séparer directement le produit formé qui est de l'hydrosulfite, du mercure en excès en utilisant les différences des tensions de vapeur. Ces expériences devaient être faites en Août et Septembre 1939.



La poudre est traitée par de l'eau distillée glacée privée d'air par ébullition préalable, puis le mélange est filtré sous vide. Si le métal n'a pas entièrement réagi l'action de l'eau distillée détruit le métal.

Nous avons pu utiliser aussi pour reprendre le produit formé de l'éther anhydre dans lequel nous agitions la masse. Le produit obtenu après évaporation de l'éther, soumis à l'action de l'eau distillée privée d'air, fournissait les réactions analytiques des hydrosulfites.

La réaction de SO_2 a réussi avec les amalgames de sodium de potassium et de baryum comme nous l'avions prévu ; à la température ordinaire et sous la pression atmosphérique nous avons fait passer SO_2 pendant plus de 8 heures.

A 25°C en partant d'un amalgame de potassium de concentration 0,0022 (environ 3 dg de métal dans 10 cm³ de mercure, la solidification de la masse s'observe au bout de quelques heures.

Dans les diverses expériences que nous avons faites la température a varié entre 15°C et 25°C et la pression était la pression atmosphérique ou la tension de vapeur saturante de SO_2 comprise entre 3 et 4 Kgs.

Interprétation des résultats.

La réduction de SO_2 n'a pas eu lieu, on n'observe pas la présence de soufre ou de sulfures. Avec le nitroprussiate on obtient bien sur la solution obtenue la coloration verte qui devient bleue à chaud (la coloration violette que fournirait le sulfure n'apparaît pas).

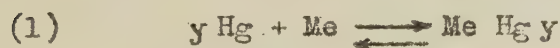
La réaction caractéristique sur le sulfate de cuivre ammoniacal, réaction très distinctive qui conduit à un sol de cuivre rouge a été observée.

Nous avons aussi utilisé la décoloration de l'indigo alcalin, l'ion $\text{S}_2 \text{O}_4^{--}$ était donc bien présent dans la solution obtenue. Nous avons réalisé la synthèse des hydrosulfites anhydres, il restait à séparer l'hydrosulfite du mercure.

Le métal utilisé dont le caractère électropositif est marqué a pu agir sur SO_2 en se liant par électrovalence. La réaction a été facilitée par la forme triangulaire de la molécule d'anhydride



Dans l'amalgame existe l'équilibre



La réaction



déplace l'équilibre de droite à gauche.

Une pellicule rigide de $S_2 O_4 Me_2$ se constitue très rapidement à la surface de la portion de l'amalgame qui a réagi. Les gouttes d'amalgame, projetées par l'agitation sur les parois du vase à réaction, y adhèrent, il y a une modification importante de la tension superficielle. La solidification de la masse en réaction peut être due à l'existence de cristaux de $S_2 O_4 Me_2$ répartis dans la masse par l'agitation et ayant enrobé des gouttes de mercure. La constitution des amalgames est complexe, on a pu les considérer comme des colloïdes, l'interprétation n'est donc pas certaine.

Il existe d'autres anhydrides du soufre, en particulier $SO^{(1)}$ et SO_3 ; j'ai essayé l'action de SO_3 sur l'amalgame de potassium, le produit repris par l'eau distillée fournit une coloration verte à froid avec le permanganate. Les essais n'ont pas été poussés plus loin; il s'agit sans doute de $(SO_3K)_x$.

L'anhydride $SO^{(1)}$ doit agir sur les amalgames ou même sur les métaux par une réaction d'addition, en effet CO et N_2 qui ont tous deux 13 électrons, ont des analogies azotures et métaux carbonyles⁽²⁾ etc... dans SO il y a 12 électrons comme dans O_2 . Ces deux corps doivent aussi montrer des analogies et SO doit être très actif (SO doit avoir des analogies avec CO à la stabilité près).

Expérience avec NO

La possibilité de combinaison de NO et des métaux résulte de l'existence de composés nitrosés et des considérations thermodynamiques déjà indiquées pour SO_2 . Berthelot obtient $Ni(NO)_2$ sur le nickel tétracarbonyle.

$Fe(NO)_4$ a été obtenu par Liebig⁽³⁾ en faisant agir NO sur une solution méthylique de $Fe(CO)_5$. Joannis fait agir NO sur le potassium dissous dans NH_3 liquide. Nous avons montré que NO pur est absorbé par les amalgames de sodium et de potassium. Nous avons obtenu à la température de $40^\circ C$ au départ de l'amalgame de potassium un produit qui après reprise par l'eau privée d'air et glacée a fourni par addition de nitrate d'argent un précipité d'hyponitrite d'argent. Nous avons observé à la température ordinaire l'absorption de NO par l'amalgame de zinc.

Ces recherches ont dû être interrompues en Juillet 1939.

-
- (1) C E H Baron - J. Chem. Soc. London. 1933 - 208 - 16
Lothar Wohler und O Wegwitz. Z. anorg. Allg. Chem. 213 129 - 48
Heinrich Cordes und Peter W Schenk - Z anorg. Allg. Chem.
214 - 33 - 43 2/9 1933.
Current Gei 4 - 406 Dez. 1935 Bangalor Central collège Dép. of. Chem.
- (2) Les niveaux des molécules CO et N_2 sont disposés de la même manière
R. Bernard Thèse Paris 1939, p. 41.
- (3) Liebig - Ann. 470 - 275 - 1929.

CONCLUSION

Les calculs prouvent que les éléments d'un sous-groupe principal de la classification se présentent avec des rayons atomiques dont les valeurs sont reliées par une équation en général linéaire au logarithme du nombre atomique - $r = a + b \log. Z$. De même, les éléments placés sur une même ligne de la classification et appartenant aux 4 premières colonnes apparaissent dans un graphique $r, \log. Z$ sur des droites de pente beaucoup plus considérable. La pente est négative pour les rayons des éléments des 1ère, 2ème, 3ème, 5ème, 7ème (1) lignes, éléments des sous-groupes principaux, positive pour les éléments des 4ème, 6ème et 8ème lignes qui appartiennent aux sous-groupes secondaires.

Quand on se déplace horizontalement dans le tableau de gauche à droite les propriétés métalliques s'atténuent à mesure qu'on s'approche du groupe IV, le caractère métallique diminue à mesure que le rayon atomique décroît linéairement avec le logarithme du nombre atomique pour les éléments des sous-groupes principaux qui donnent des ions du type gaz rare.

Pour les éléments donnant des ions du type non gaz rare le rayon croît en général linéairement avec le logarithme du nombre atomique; il y a exception dans la 4ème ligne les atomes de Cu, Zn, Ba et Be ont des rayons dont les valeurs sont extrêmement voisines et non alignées. Il y a une anomalie pour le Gallium, son rayon atomique est plus faible que celui du Zinc, on sait aussi que son point de fusion le distingue des autres métaux de sous-groupe.

Si l'alignement des points figuratifs des rayons dans notre graphique $r, \log. Z$ traduit une parenté chimique nous devons conclure en raison de la pente considérable des droites envisagées que la parenté de ligne est beaucoup moins marquée que la parenté de colonne ce qui est conforme à l'expérience.

Les points représentatifs des éléments électronégatifs ne se placent pas sur les droites envisagées sauf pourtant celui de l'oxygène qui se situe sur la droite définie par Li et Cl et ceux de N et F qui s'alignent avec le Carbone sur une droite de pente négative, droite qui ne convient à aucun autre élément.

Les éléments qui occupent les places les plus basses du tableau sont de gauche à droite l'azote, l'oxygène, le fluor, le soufre, le chlore, le brome et l'iode. En plus de l'oxygène qui occupe la place extrême, on rencontre les 5 éléments électronégatifs à énergie oxydante et métalloïdique F, Cl, Br, I, N qui montrent une tendance à s'associer en molécules diatomiques, on trouve aussi S qui peut jouer le rôle d'oxydant.

(1) Ces pentes varient d'une ligne à l'autre sensiblement comme les cubes des nombres quantiques principaux.

Nous prenons le terme oxydant au sens de M. Lemarchands, corps qui réagissent comme le fait l'oxygène.

La propriété oxydante semble ainsi liée à la concentration des électrons dans un espace relativement réduit. Dans une même famille elle croît quand le rayon diminue.

S'il s'agit d'atomes métalliques la propriété réductrice croît lorsque le rayon atomique diminue.

Nous remarquerons que pour les sous-groupes principaux des 1^{ère} et 2^{ème} colonnes - potassium, rubidium, césium, puis calcium, strontium, baryum notre graphique sépare bien des autres éléments les éléments de tête.

La droite qui groupe ces éléments de tête, dont l'individualité est toujours assez marquée, s'écarte bien des autres ce qui est suggestif.

La tendance à donner des complexes se marque par une valeur relativement faible du rayon atomique.

L'examen du graphique $r, \log Z$ fait donc bien prévoir l'évolution des propriétés chimiques des éléments.

R E S U M E

Cette étude comporte huit chapitres. De nombreuses propriétés physiques et physicochimiques de corps simples ou de composés simples ont été discutées. Dans un premier chapitre il est question des rayons atomiques. La discussion critique des méthodes de mesure et des résultats nous conduit à établir une série de formules qui relient les valeurs des rayons d'action d'éléments et le logarithme des nombres atomiques correspondants.

Ces formules sont du type $r = a + b \log Z$

La pente des droites est en rapport avec la parenté chimique déduite de la classification périodique. Les analogies de ligne moins marquées sont indiquées par le groupement des points figuratifs sur des droites de très forte pente. L'évolution des propriétés chimiques des éléments est bien traduite par le graphique $-r, \log. Z$.

Le second chapitre comporte l'étude des relations de la compressibilité et du volume atomique. Nous démontrons que l'énergie de la maille cristalline des métaux de grand volume atomique K, Rb, Cs, peut s'exprimer par $U = \frac{a}{r}$ a étant une constante de famille, ce qui entraîne comme conséquence

$$v_a^{4/3} / 10^6 \chi = c^{te}$$

les nombres expérimentaux vérifient cette relation.

Le troisième chapitre nous permet de considérer d'abord les densités et de calculer la densité de l'élément 87 soit : 2,30, et son volume atomique 97,8 ce qui fournit 224,9 pour la masse atomique, valeur comprise entre celle du radon et du radium. L'examen des points de fusion, d'ébullition des températures critiques des métaux alcalins conduit à des relations simples de la forme $T_f = a + \frac{b}{\log. Z}$ qui font apparaître la parenté des métaux K, Rb, Cs du S G P de la 1ère colonne de la classification. Pour ces métaux les énergies d'ionisation sont exprimées en fonction des températures critiques. Nous sommes naturellement conduits à une étude comparative des étendues relatives des phases solide et liquide des corps simples ce qui nous permet d'établir un classement conforme à l'allure chimique des corps et de montrer que la valence impaire favorise la stabilité de la phase liquide des métaux. Dans le cas des halogènes, des hydracides, des halogénures alcalins le quotient

$\frac{T_c - T_E}{T_c}$ ou $\frac{T_E - T_f}{T_E} = 0,42$ et les T_E et T_c sont reliés par des équations $T = a + b \log. Z$.

Les parachores sont alignés sur des droites $P, \log. Z$.

Au chapitre IV ce sont les conductibilités électrique et calorifique de Na, K, Rb, Cs qui sont comparées dans une étude théorique. Une formule semi-empirique est établie qui prouve que dans un intervalle de 150°C. La résistivité à des températures réduites $\varrho = \frac{T}{T_f}$ est proportionnelle à $Z \cdot T_f^2$.

Le chapitre V nous fait entrer dans le domaine des énergies d'activation et d'ionisation. Après discussion des résultats des mesures on établit sur la base des valeurs actuelles un classement des éléments qui cadre avec les propriétés chimiques connues. Les affinités électro-niques sont reliées aux températures critiques dans le cas des halogènes par une formule linéaire.

Dans le chapitre VI des relations sont établies entre les énergies d'ionisation et chaleurs latentes de sublimation des métaux alcalins des halogènes et des gaz rares. Des formules du type $S = f(\log. Z)$ relient avec une très bonne approximation les entropies des atomes de gaz rares et des halogènes ainsi que les entropies ioniques des mêmes éléments.

Au chapitre VII il est question des énergies de formation des oxydes métalliques formés par autoxydation directe ; les valeurs expérimentales sont discutées en tenant compte du rayon atomique. Les énergies réticulaires des halogénures sont comparées aux températures de fusion et d'ébullition, il y a une relation de proportionnalité $U_r = kT_E$ ou $k'T_f$ pour K, Rb, Cs.

Enfin, le VIIIème chapitre comporte un résumé d'un travail expérimental interrompu en raison des hostilités, qui tient compte des aperçus théoriques qui font l'objet des chapitres précédents. Deux anhydrides SO_2 et NO ont pu être fixés sur les métaux alcalins Na et K avec formation d'hydrosulfite et d'hyponitrite en partant des amalgames.
